Beiträge zur Chemie substituierter Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs

---

von

Josef Rosenfelder

aus Nürnberg

1966

1966 № 283

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535706_0030

Beiträge zur Chemie substituierter Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Josef Rosenfelder
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 1966
Dekan: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen
1. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. H. Behrens
2. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

Meinen lieben Eltern und

meiner lieben Frau!

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens,
bin ich für die vielen wertvollen Anregungen, für die großzügige Förderung meiner Arbeit, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen zu größtem Dank verpflichtet.

Für die Diskussion der IR-Spektren danke ich
Herrn Dr. E. Lindner.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil Seite

A) Beschreibung bereits bekannter Substitutionsprodukte an Carbonylen der VI. Nebengruppe 1

B) Über Reaktionen triphenylphosphin- und diphosphinsubstituierter Hexacarbonyle der Chromgruppe im Ammonosystem 7

1) Umsetzung von $M(CO)_5PPh_3$, $M(CO)_4DP$ und $M(CO)_2(DP)_2$ mit flüss. NH_3 7

2) Umsetzung von cis-$Cr(CO)_2(DP)_2$ mit bipy und phen in flüss. NH_3 9

C) Substitutionsversuche an $Mo(CO)_2bipy_2$ und $Cr(bipy)_3$ 13

D) Oxydation von $Mo(CO)_2bipy_2$ und $M(CO)_2phen_2$ (M = Mo, W) mit Jod 15

E) Reaktionen substituierter Carbonyle der VI. Nebengruppe mit Lösungen von KCN in flüss. NH_3 23

1) Über die Molekülorbitale des CO und des CN^-Ions und die Natur der Metall-Kohlenstoffbindung 23

2) Umsetzung von $M(CO)_5PPh_3$ mit KCN in flüss. NH_3 (M = Cr, Mo) 27

3) Umsetzung von $M(CO)_4DP$ mit KCN in flüss. NH_3 (M = Cr, Mo, W)..... 29

4) Umsetzung von $MesCr(CO)_3$ mit KCN in flüss. NH_3 (Mes = Mesitylen)..... 30

5) Darstellung und Eigenschaften der Tetracyanodicarbonylmetallate(0) $K_4[M(CO)_2(CN)_4]$ (M = Cr, Mo, W) 31

F) Diskussion der IR-Spektren 37

1) $M(CO)_2D_2$ und $K_4[M(CO)_2(CN)_4]$ (M = Cr, Mo, W; D = bipy, phen) 37

2) $[M(CO)_2D_2J]J$ bzw. $[Mo(CO)_2D_2J]J_3$ (M = Mo, W; D = bipy, phen) 42

Experimenteller Teil

A) Arbeitsmethodik und Darstellung der Ausgangsverbindungen 45

B) Umsetzung von substituierten Hexacarbonylen des Chroms und Molybdäns mit anderen N-Liganden 50

I) Umsetzung von $M(CO)_5PPh_3$ mit flüss. NH_3 50

II) Umsetzung von $Cr(CO)_2(DP)_2$ mit bipy und phen 51

1) Darstellung von $Cr(CO)_2bipy_2$ 52

2) Darstellung von $Cr(CO)_2phen_2$ 53

III) Umsetzung von $Mo(CO)_2bipy_2$ und $Cr(bipy)_3$ mit phen und tripy 54

C) Umsetzung von $Mo(CO)_2bipy_2$ und $M(CO)_2phen_2$ (M = Mo, W) mit Jod 57

I) Darstellung von $[Mo(CO)_2bipy_2J]J$ und $[Mo(CO)_2bipy_2J]J_3$ 57

II) Darstellung von $[Mo(CO)_2phen_2J]J$ und $[Mo(CO)_2phen_2J]J_3$ 58

III) Darstellung von $[W(CO)_2phen_2J]J$ 60

D) Darstellung von Cyanocarbonylmetallaten des Chroms, Molybdäns und Wolframs im Ammonosystem 61

I) Darstellungen von $K_2[Cr(CO)_4(CN)_2]$ 61

II) Darstellung von $K_3[Cr(CO)_3(CN)_3]$ 62

III) Darstellungen von $K_3[Mo(CO)_3(CN)_3]$ 63

IV. Darstellungen von $K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ 64

Umsetzungen von $K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ mit phen, bipy und tripy 65

V. Darstellungen von $K_4[Mo(CO)_2(CN)_4]$ 66

VI. Darstellungen von $K_4[W(CO)_2(CN)_4]$..... 67

Zusammenfassung 69

A L L G E M E I N E R T E I L

A) Beschreibung bereits bekannter Substitutionsreaktionen an Carbonylen der VI. Nebengruppe.

Zahlreiche Arbeiten haben sich in den letzten Jahren mit der Darstellung und den Eigenschaften von Komplexen des Chroms, Molybdäns und des Wolframs befaßt, in denen diese Metalle, wie z.B. in den Hexacarbonylen $M(CO)_6$, die Oxydationszahl 0 einnehmen. Eine Stabilisierung dieser anormalen, niedrigen Oxydationsstufe ist nämlich nicht nur durch CO, sondern auch durch andere ein-, zwei-, drei- oder sogar vierzählige Liganden möglich, die, wie das CO, in der Lage sind, Doppelbindungen mit dem Metall auszubilden. In allen diesen Verbindungen liegt ein 6-fach koordiniertes Zentralatom mit oktaedrischer Anordnung der Liganden (d^2sp^3-Hybridisierung) vor. Für die Darstellung solcher, meist äußerst oxydationsempfindlicher Verbindungen können grundsätzlich verschiedene Wege eingeschlagen werden, nämlich:

1) die Reduktion höherer Oxydationsstufen,
2) die Disproportionierung mittlerer Oxydationsstufen,
3) die Oxydation negativer Oxydationsstufen und
4) der Ligandenaustausch, z.B. an Carbonylen bzw. deren Substitutionsprodukten oder an Metall-π-komplexen.

Da sich vorliegende Arbeit hauptsächlich mit Substitutionsreaktionen befaßt, soll hier nur auf diese etwas aus-

führlicher eingegangen werden.

Bei den Carbonylen der VI. Nebengruppe sind zahlreiche Versuche unternommen, das CO durch Amine[1-9], Phosphine[10,11,12], Phosphite, Arsine, Stibine[13,14,15], aber auch Thioäther[16], Cyanide[17,18] und Isonitrile[19,20] zu ersetzen.

Hierbei gelang es in den meisten Fällen, nur ein, zwei bzw. drei Molekeln CO durch die betreffenden Liganden zu ersetzen, so daß man bei solchen Umsetzungen Penta-, Tetra- und Tricarbonylverbindungen der allgemeinen Formeln

---

1) W.Hieber und Mitarbeiter, Z.anorg.allg.Chem. 221, 337 u. 349 (1935)
2) A.Lüttringhaus und W.Kullik, Tetrahedron L. 10, 13 (1959).
3) W.Strohmeier und Kl.Gerlach, Z.Naturforschg. 15b, 413 (1960)
4) E.W.Abel, M.A.Bennett und G.Wilkinson, J.chem.Soc.(London) 1959, 2323
5) M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London)1962, 4712
6) M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London)1963, 756
7) H.Behrens und N.Harder, Chem.Ber. 97, 426 (1964)
8) H.Behrens und U.Anders, Z.Naturforschg. 19b, 767 (1964)
9) M.C.Ganorkar und M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1965, 5346
10) W.Hieber und J.Peterhans, Z.Naturforschg. 14b, 462 (1959)
11) J.Chatt und H.R.Watson, J.chem.Soc. (London) 1961, 4980
12) L.W.Houk und G.R.Dobson, J.chem.Soc. (London) A, 1966, 317
13) T.A.Magee, C.N.Matthews, T.S.Wang und J.H.Wotiz, J.Amer. chem.Soc. 83, 3200 (1961)
14) C.N.Matthews, T.A.Magee und J.H.Wotiz, J.Amer.chem.Soc. 81, 2273 (1959)
15) H.L.Nigam, R.S.Nyholm und M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1960, 1803
16) F.A.Cotton und F.Zingales, Inorg.Chem. 1, 145 (1962)
17) H.Behrens und J.Vogl, Chem.Ber. 96, 2220 (1963)
18) H.Behrens und N.Harder, Chem.Ber. 97, 433 (1964)
19) W.Hieber und D.v.Pigenot, Chem.Ber. 89, 616 (1956)
20) H.D.Murdoch und R.Henzi, J.organometal.Chem. 5, 166 (1966)

$M(CO)_5L$, $M(CO)_4L_2$ bzw. $M(CO)_4D$, $M(CO)_3L_3$, bzw. $M(CO)_3DL$ bzw. $M(CO)_3T$ (L = Mono-, D = Di- und T = Trisubstituent) erhält. Welche Verbindungstypen entstehen, ist einerseits von der Art und der Menge des Komplexbildners, andererseits von den Reaktionsbedingungen abhängig.

Während die Penta-, Tetra- und Tricarbonylstufen leicht zugänglich sind, entstehen Dicarbonylverbindungen $M(CO)_2D_2$ bzw. $M(CO)_2DL_2$ erst unter verschärften Reaktionsbedingungen, d.h. bei höherer Temperatur und längeren Reaktionszeiten.

So gelang es erstmals J.Chatt und H.R.Watson[11] sowie H.L.Nigam, R.Nyholm und M.H.B.Stiddard[15] durch Verwendung ditertiärer Phosphine (wie 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan und o-Phenylenbis(diäthylphosphin)) bzw. ditertiärer Arsine (wie o-Phenylenbis(dimethylarsin)) die Verbindungen $M(CO)_2(PPh_2\text{-}C_2H_4\text{-}PPh_2)_2$, $M(CO)_2[o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2]_2$ bzw. $M(CO)_2[o\text{-}C_6H_4(AsMe_2)_2]_2$ zu isolieren. Weiterhin konnten in einer erst vor kurzem erschienenen Arbeit L.W.Houk und G.R.Dabson[12] aus $Mo(CO)_4$bipy bzw. $Mo(CO)_4$phen durch Umsetzung mit Triphenylphosphin und Triäthylphosphit Dicarbonylverbindungen des gemischten Typs $Mo(CO)_2$bipy$(PPh_3)_2$ bzw. $Mo(CO)_2$phen$(PPh_3)_2$ und $Mo(CO)_2$bipy$[P(OEt)_3]_2$ bzw. $Mo(CO)_2$phen$[P(OEt)_3]_2$ darstellen.

Mit der Frage der vollständigen Substitution aller 6 CO-Gruppen in den Hexacarbonylen durch N-Liganden haben sich vor kurzem H.Behrens und Mitarbeiter[7,8] befaßt. So konnten diese Autoren zeigen, daß bei der Umsetzung der

Hexacarbonyle der VI. Gruppe mit Bipyridyl (2,2') und 1,10-Phenanthrolin in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Tetralin, Dekalin oder 1-Methylnaphthalin die Reaktion im Falle des $Cr(CO)_6$ zum $Cr(bipy)_3$ bzw. $Cr(phen)_3$ führt:

$$Cr(CO)_6 + 3\ bipy \xrightarrow{180^\circ} Cr(bipy)_3 + 6\ CO \text{ (desgl. mit phen)},$$

während mit $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ die Dicarbonylverbindungen $M(CO)_2bipy_2$ bzw. $M(CO)_2phen_2$ entsprechend:

$$M(CO)_6 + 2\ bipy \xrightarrow{200\text{-}240^\circ} M(CO)_2bipy_2 + 4\ CO\ (M = Mo, W)$$
$$\text{(desgl. mit phen)}$$

gebildet werden[7].

Eine Substitution über die Dicarbonylstufe hinaus gelingt dagegen auch bei $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$, wenn man anstelle von bipy bzw. phen Tripyridyl (2,2',2") (tripy) verwendet[8]:

$$M(CO)_6 + 2\ tripy \xrightarrow{120\text{-}180^\circ} M(tripy)_2 + 6\ CO\ (M = Cr, Mo, W).$$

In Tabelle (1) sind solche Beispiele von CO-Substitutionen an den Hexacarbonylen der VI. Gruppe zusammengestellt.

Tab. 1

Verbindungstyp:	M = Cr	M = Mo	M = W
$M(CO)_5L$	CNR[19], NH_3, pyr[21] PPh_3, $AsPh_3$, $SbPh_3$[14]	CNR[19], PPh_3[14]	CNR[19], PPh_3[14]
$M(CO)_4L_2$	PPh_3[10], pyr[1]	PPh_3[10], pyr[1]	PPh_3[10], pyr[1]
$M(CO)_4D$	bipy[5], phen[1], $o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2$[11] $C_2H_4(PPh_2)_2$[11]	bipy[5], phen[1] $o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2$[11] $C_2H_4(PPh_2)_2$[11]	bipy, phen[1] $o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2$[11] $C_2H_4(PPh_2)_2$[11]
$M(CO)_3L_3$	CNR[22] NH_3[22] pyr[1]	NH_3[18] pyr[1] PPh_3, $AsPh_3$, $SbPh_3$[4]	NH_3[18] pyr[1] PPh_3, $AsPh_3$, $SbPh_3$[4]
$M(CO)_3DL$	phen + pyr[1] bipy + NH_3[18] phen + NH_3[18]	phen + pyr[1] bipy + pyr[6] bipy bzw. phen+NH_3[18] bipy + PPh_3[6]	phen + pyr[1] bipy bzw. phen+NH_3[18]
$M(CO)_3T$	$CH_3\text{-}C(CH_2PPh_2)_3$[11]	$CH_3\text{-}C(CH_2PPh_2)_3$[11] tripy[9]	$CH_3\text{-}(CH_2PPh_2)_3$[11]
$M(CO)_2DL_2$		bipy bzw. phen+PPh_3[12] bipy " "+$P(OEt)_3$[12]	
$M(CO)_2D_2$	 $o\text{-}C_6H_4(AsMe_2)_2$[15] $o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2$[11] $C_2H_4(PPh_2)_2$[11]	bipy, phen $o\text{-}C_6H_4(AsMe_2)_2$[15] $o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2$[11] $C_2H_4(PPh_2)_2$[11]	bipy, phen $o\text{-}C_6H_2(AsMe_2)_2$[15] $o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2$[11] $C_2H_4(PPh_2)_2$[11]
MD_3 MT_2	bipy, phen[7] tripy[8]	tripy[8]	tripy[8]

L = einzähniger Ligand
D = zweizähniger Ligand
T = dreizähniger Ligand

Me = CH_3, Et = C_2H_5, Ph = C_6H_5,
pyr = Pyridin.

21) H.Behrens und W.Klek, Z.anorg.allg.Chem. 292, 151 (1957)

22) W.Hieber, W.Abeck und H.K.Platzer, Z.anorg.allg.Chem. 280, 252 (1955)

In neuerer Zeit konnten H.Behrens und K.Meyer[23,24] durch Umsetzung von Metall(0)-π-Komplexen, wie $M(C_6H_6)_2$ und $C_6H_6M(CO)_3$ die totalsubstituierten Typen MD_3 bzw. MT_2 (D = bipy, phen, T = tripy, M = Cr, Mo) darstellen. Ausgehend vom Cyclopentadienylmolybdän-tricarbonyl $[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ konnten mit bipy und phen die Dicarbonylverbindungen $Mo(CO)_2bipy_2$ und $Mo(CO)_2phen_2$ isoliert werden.

In Tabelle (1) sind die Substitutionsprodukte mit CN^- nicht aufgeführt. Diese sollen in einem später folgenden Abschnitt getrennt behandelt werden.

23) H.Behrens, K.Meyer und A.Müller, Z.Naturforschg. 20b, 74 (1965
24) K.Meyer, Dissertat.Universität Erlangen-Nbg., 1966

B) Über Reaktionen triphenylphosphin- und diphosphin-substituierter Hexacarbonyle der Chromgruppe im Ammonosystem.

1. Umsetzung von $M(CO)_5PPh_3$, $M(CO)_4DP$ und $M(CO)_2(DP)_2$ mit flüssigem Ammoniak (M = Cr, Mo, W; DP = Diphosphin).

Die Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe reagieren mit flüssigem NH_3 unterhalb der Siedetemperatur des NH_3 nicht. So konnten die substituierten Carbonyle des Typs $M(CO)_5NH_3$ und $M(CO)_3(NH_3)_3$ erstmalig nicht durch Substitution an Carbonylen, sondern auf zwei grundsätzlich anderen Wegen dargestellt werden.

Speziell die Triammintricarbonylverbindungen erhielten W.Hieber und Mitarbeiter[22,25,26] in guten Ausbeuten, indem sie die bei der "Basenreaktion" der Hexacarbonyle mit alkoholischer Lauge entstehenden Verbindungen mit wäßrigem NH_3 umsetzten.

H.Behrens und Mitarbeiter[17,21,27,28] gingen dagegen von den Dinatriumpentacarbonylmetallaten (-II), $Na_2[M(CO)_5]$ und den Dinatrium-dekacarbonyldimetallaten (-I), $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ aus, oxydierten diese mit wäßrigen Lösungen von NH_3 und erhielten je nach Reaktionsbedingungen Pentacarbonyl- oder Tricarbonylamminverbindungen.

Neuere Untersuchungen[18] haben ergeben, daß NH_3-substituierte Hexacarbonyle insbesonders aber auch durch

25) W.Hieber und K.Rieger, Z.anorg.allg.Chem. 300, 288 (1959)
26) W.Hieber und K.Englert und K.Rieger, Z.anorg.allg.Chem. 300, 295 (1959) u.dort cit.lit.
27) H.Behrens und W.Haag, Chem.Ber. 94, 312 (1961)
28) H.Behrens und J.Köhler, Z.anorg.allg.Chem. 300, 51 (1959)

unmittelbare Umsetzung der drei Carbonyle $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ mit flüssigem NH_3 zugänglich sind, wenn man die Versuche oberhalb des Siedepunktes des flüssigen Ammoniaks im Einschlußrohr vornimmt. Während beim Chrom sowohl die Pentacarbonyl- (bei 80°) als auch die Tricarbonylverbindung (bei 120°) gefaßt werden konnte, war es beim Molybdän und Wolfram nur möglich, die Triammintricarbonylstufen zu isolieren.

Weiterhin wurden diese Versuche[18] auf die mit den N-Heterocyclen Bipyridyl (2,2') und 1,10-Phenanthrolin substituierten Tetracarbonylverbindungen $M(CO)_4bipy$ (bzw. phen) ausgedehnt. Während die Phenanthrolinverbindungen gemäß:

$$M(CO)_4phen + NH_3 \xrightarrow{120^\circ} M(CO)_3phenNH_3 + CO \quad (M = Cr, Mo, W)$$

ohne weiteres unter Substitution einer CO-Gruppe durch NH_3 reagieren, lassen sich die entsprechenden Bipyridylverbindungen des Typs $M(CO)_3bipyNH_3$ nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von freiem bipy darstellen.

Die im folgenden beschriebenen Versuche beschäftigen sich mit der Umsetzung triphenylphosphin- und diphosphinsubstituierter Hexacarbonyle der Chromgruppe mit flüssigem NH_3 bei 120°.

Zunächst läßt sich zeigen, daß bei der Reaktion von $Cr(CO)_5PPh_3$ mit flüssigem NH_3 im Sinne der Gleichung:

$$Cr(CO)_5PPh_3 + NH_3 \xrightarrow[fl.NH_3]{120^\circ} Cr(CO)_5NH_3 + PPh_3$$

sich größtenteils $Cr(CO)_5NH_3$ unter vollständiger Eliminierung des Phosphorliganden bildet, während in einer Neben-

reaktion auch eine gleichzeitige CO-Substitution gemäß:

$$Cr(CO)_5PPh_3 + 3\ NH_3 \xrightarrow[fl.NH_3]{120^\circ} Cr(CO)_3(NH_3)_3 + PPh_3 + 2\ CO$$

unter Bildung der Tricarbonyltriamminverbindung stattfindet, die infolge ihrer Unlöslichkeit in Aceton leicht von der Pentacarbonylverbindung abgetrennt werden kann. Bemerkenswerterweise kann die Entstehung gemischter Typen der Zusammensetzung $Cr(CO)_4PPh_3NH_3$ bzw. $Cr(CO)_3PPh_3(NH_3)_2$ bei diesen Reaktionen nicht beobachtet werden.

Die entsprechende Molybdänverbindung, $Mo(CO)_5PPh_3$ reagiert analog, nur überwiegen in diesem Falle die Anteile an $Mo(CO)_3(NH_3)_3$ erheblich.

Im Gegensatz hierzu gelingt bei den Diphosphinsubstitutionsprodukten $M(CO)_4DP$ und $M(CO)_2(DP)_2$ weder ein Ersatz des Diphosphins noch des CO durch NH_3.

Im Falle des trans-konfigurierten Dicarbonyldi[1,2bis(diphenylphosphin)äthan]chrom(0) läßt sich bei 60° in flüssigem NH_3 lediglich eine Umlagerung in die cis-Form nachweisen, wie sie von J.Chatt[11] in anderen Lösungsmitteln, wie z.B. Methanol, bereits früher beobachtet wurde.

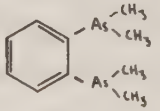
2. Umsetzung von cis-$Cr(CO)_2(DP)_2$ mit bipy und phen in flüssigem NH_3 (DP = $Ph_2P-CH_2-PPh_2$).

Wie aus Tabelle (1) ersichtlich, lassen sich Dicarbonylverbindungen mit bipy und phen der Zusammensetzung $M(CO)_2bipy_2$ bzw. $M(CO)_2phen_2$ von den Hexacarbonylen ausgehend nur beim Molybdän und Wolfram realisieren, während

im Falle des Chroms Totalsubstitution unter Bildung von $Cr(bipy)_3$ bzw. $Cr(phen)_3$ erfolgt, die bereits früher von S.Herzog und Mitarbeitern[29-31] dargestellt wurden. Somit ist es im Falle des $Cr(CO)_6$ nur möglich, die Tetracarbonylverbindungen $Cr(CO)_4$bipy bzw. $Cr(CO)_4$phen und die totalsubstituierten Typen, $Cr(bipy)_3$ und $Cr(phen)_3$ zu isolieren. Versuche zur Darstellung der Dicarbonylverbindungen schlugen jedoch fehl, da bei der Umsetzung äquimolarer Mengen, nämlich von 1 Mol $Cr(CO)_6$ und 2 Molen bipy bzw. phen, stets Gemische von $Cr(CO)_4$bipy bzw. $Cr(CO)_4$phen und $Cr(bipy)_3$ und $Cr(phen)_3$ auftreten[7].

Im Gegensatz zu den Versuchen mit bipy und phen, konnte bei den entsprechenden Substitutionen mit zweizähnigen As- und P-Liganden auch beim Chrom die Dicarbonylstufe isoliert werden.

So konnten H.L.Nigam, R.S.Nyholm und M.H.B.Stiddard[15] durch Umsetzung von $Cr(CO)_6$ bzw. $Cr(CO)_4$DA (DA = o-Phenylen-bis(dimethylarsin)



) cis-$Cr(CO)_2(DA)_2$ zugänglich machen. Die analogen Phosphorverbindungen haben J.Chatt und H.R.Watson[11] dargestellt, indem sie Mesitylenchromtricarbonyl mit Bis(diphenylphosphin)-

29) S.Herzog und W.Schön, Z.anorg.allg.Chem. 297, 323 (1958)
30) S.Herzog und K.-Ch.Renner, Chem.Ber. 92, 872 (1959)
31) S.Herzog und H.Aul, Z.Naturforschg. 15b, 617 (1960)

methan zu cis-Dicarbonyl-di[bis(diphenylphosphin)methan]-chrom(0), $Cr(CO)_2(PPh_2\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)_2$, umsetzten. Bei Verwendung des entsprechenden Äthanliganden läßt sich außer der cis- auch die trans-Verbindung erhalten.

Da in diesen diphosphinsubstituierten Verbindungstypen die Dicarbonylgruppierung schon vorgebildet ist, lag es nahe zu untersuchen, wie weit sich unter relativ milden Temperaturbedingungen die P-Liganden durch die N-Heterocyclen bipy und phen ersetzen lassen. Da die trans-Verbindung in flüssigem NH_3 zum cis-Isomeren umlagert, ist es zweckmäßig, für diesbezügliche Reaktionen nur cis-$Cr(CO)_2(PPh_2\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)_2$ einzusetzen.

Die bei 60° in flüssigem Ammoniak durchgeführten Versuche haben ergeben, daß es grundsätzlich möglich ist, das ditertiäre Phosphin durch die N-Liganden im Sinne der Gleichungen:

$$cis\text{-}Cr(CO)_2(DP)_2 + 2\ bipy \xrightarrow[fl.NH_3]{60^\circ} cis\text{-}Cr(CO)_2bipy_2 + 2\ DP$$

$$cis\text{-}Cr(CO)_2(DP)_2 + 3\ phen \xrightarrow[fl.NH_3]{60^\circ} cis\text{-}Cr(CO)_2phen_2 + 2\ DP$$

$(DP = Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)$

auszutauschen.

Allerdings betragen die Ausbeuten an $Cr(CO)_2bipy_2$ bzw. $Cr(CO)_2phen_2$ nur etwa 10 %. Hauptsächlich bilden sich nämlich offenbar die gemischten Verbindungen $Cr(CO)_2(DP)bipy$ bzw. $Cr(CO)_2(DP)phen$, die wegen ihrer Löslichkeit in Benzol leicht abgetrennt werden können. Ähnliche gemischte Typen des Molybdäns, nämlich $Mo(CO)_2bipy(PPh_3)_2$ und

$Mo(CO)_2phen(PPh_3)_2$, konnten L.W.Houk und G.R.Dobson[12] vor kurzem darstellen; sie zeigen etwa die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie die hier angenommenen Zwischenstufen.

Die kristallinen Dicarbonylverbindungen $Cr(CO)_2bipy_2$ bzw. $Cr(CO)_2phen_2$ sind in Benzol mit roter bzw. grüner Farbe nur sehr mäßig, in allen anderen gebräuchlichen polaren und unpolaren Mitteln schwerlöslich und erweisen sich bis 190° als thermisch stabil. Eine früher[7] bei dieser Temperatur angenommene Umlagerung im Sinne:

$$2\ Cr(CO)_2bipy_2 \xrightarrow{190^\circ} Cr(CO)_4bipy + Cr(bipy)_3$$

konnte nicht bestätigt werden.

Bemerkenswerterweise erfolgt bei $W(CO)_2(DP)_2$ weder bei 60° noch bei 120° ein Austausch des P-Liganden gegen bipy.

Entscheidend für die Isolierung von $Cr(CO)_2bipy_2$ und $Cr(CO)_2phen_2$ ist die relativ niedrige Reaktionstemperatur, da bei verschärften Bedingungen (120° in fl. NH_3) die restlichen 2 CO-Molekeln leicht durch bipy und phen gemäß:

$$cis\text{-}Cr(CO)_2(DP)_2 + 3\ bipy \xrightarrow[fl.NH_3]{120^\circ} Cr(bipy)_3 + 2\ DP + 2\ CO$$

desgl. mit phen

ersetzt werden.

Mit der Darstellung von $Cr(CO)_2bipy_2$ und $Cr(CO)_2phen_2$ konnte somit die noch bestehende Lücke bei den bipy- und phensubstituierten Dicarbonylverbindungen der VI. Nebengruppe geschlossen werden.

C) Substitutionsversuche an $Mo(CO)_2bipy_2$ und $Cr(bipy)_3$.

Während sich, wie einleitend dargelegt, eine auffallend große Zahl von Untersuchungen mit der Frage der Substituierbarkeit des CO in den Hexacarbonylen durch andere Liganden unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen befaßt haben[1-22], ist die Substitution von bipy in Komplexen, wie $Mo(CO)_2bipy_2$ oder $Cr(bipy)_3$, kaum untersucht worden. Von S.Herzog und E.Gutsche[32] wird lediglich beschrieben, daß bei der Umsetzung von $Cr(bipy)_3$ mit Phenylisonitril unter Eliminierung sämtlicher drei bipy-Molekeln $Cr(CNC_6H_5)_6$ entsteht.

Eigene Versuche am $Mo(CO)_2bipy_2$ haben nun ergeben, daß mit überschüssigem 1,10-Phenanthrolin bei 150° in Cyclohexan ausschließlich das bipy, nicht aber das CO gemäß:

$$Mo(CO)_2bipy_2 + 2\ phen \xrightarrow[Cyclohex.]{150^\circ} Mo(CO)_2phen_2 + 2\ bipy$$

substituiert wird. Im Gegensatz hierzu erfolgt mit überschüssigem Tripyridyl sowohl Substitution der N-Heterocyclen als auch der beiden CO-Molekeln gemäß:

$$Mo(CO)_2bipy_2 + 2\ tripy \longrightarrow Mo(tripy)_2 + 2\ bipy + 2\ CO,$$

was mit der entsprechenden Reaktion des $Mo(CO)_6$ mit tripy übereinstimmt, bei der ebenfalls nur Totalsubstitution unter Bildung von $Mo(tripy)_2$ eintritt.

Setzt man $Mo(CO)_2bipy_2$ mit tripy im Molverhältnis 1:1 um, so entsteht außer $Mo(tripy)_2$ auch $Mo(CO)_4bipy$, insbe-

32) S.Herzog und E.Gutsche, Z.Chem. 3, 393 (1963)

sondere dann, wenn sich die Reaktionszeiten über mehrere Wochen erstrecken. Da in diesem Falle die eingesetzte tripy-Menge für die Totalsubstitution nicht ausreicht, setzt sich das nach obiger Gleichung freigesetzte CO zum größten Teil mit noch vorhandenem $Mo(CO)_2bipy_2$ gemäß:

$$Mo(CO)_2bipy_2 + 2\ CO \longrightarrow Mo(CO)_4bipy + bipy$$

zu $Mo(CO)_4bipy$ um. Allerdings verläuft diese Reaktion nicht quantitativ, da nach beendeter Umsetzung stets noch freies CO und unumgesetztes $Mo(CO)_2bipy_2$ nachgewiesen werden können.

Nachdem sich, wie oben gezeigt wurde, das Bipyridyl in substituierten Carbonylen grundsätzlich durch phen bzw. tripy austauschen läßt, lag die Frage nahe, wie weit ein solcher Ligandenaustausch auch an der CO-freien Verbindung $Cr(bipy)_3$ möglich ist. Diesbezügliche, in flüssigem NH_3 durchgeführte Versuche haben gezeigt, daß sich bipy sowohl mit phen als auch mit tripy gemäß:

$$Cr(bipy)_3 + 3\ phen \xrightarrow[fl.NH_3]{120^\circ} Cr(phen)_3 + 3\ bipy$$

$$Cr(bipy)_3 + 2\ tripy \xrightarrow[fl.NH_3]{120^\circ} Cr(tripy)_2 + 3\ bipy$$

ersetzen läßt. Ein- und zweizähnige P-Liganden sowie KCN reagieren dagegen unter den genannten Bedingungen nicht mit $Cr(bipy)_3$.

D) Oxydation von $Mo(CO)_2bipy_2$ und $M(CO)_2phen_2$ (M = Mo, W) mit Jod

In der letzten Zeit haben sich M.H.B. Stiddard und Mitarbeiter[33-35] mit der Oxydation substituierter Carbonyle der VI. Nebengruppe durch Jod und Brom beschäftigt, wofür diese Autoren insbesondere die von ihnen zugänglich gemachten Tetra- und Dicarbonylarsinverbindungen[15] heranzogen. Werden diese Reaktionen unter milden Bedingungen ausgeführt, so entstehen Verbindungstypen, in denen die Metalle die Oxydationsstufe +II einnehmen und in denen eine etwas ungewöhnliche stereochemische Anordnung vorliegt. So konnte z.B. bei der Umsetzung von $Mo(CO)_4DA$ (DA = o-Phenylenbis(dimethylarsin) mit 2 Äquivalenten Brom bzw. Jod (=X) der 7-fach koordinierte, diamagnetische Komplex $[Mo(CO)_3DA\,X_2]$ unter Freisetzung von 1 Mol CO gewonnen werden[33].

Die analoge Umsetzung der cis-Dicarbonylarsinverbindung $Mo(CO)_2(DA)_2$ mit Jod bzw. Brom unter den gleichen Bedingungen, nämlich in Chloroform bei Raumtemperatur unter Luftausschluß, führt zu den ebenfalls 7-fach koordinierten Typen $[Mo(CO)_2(DA)_2X]X$ bzw. deren Polyhalogeniden $[Mo(CO)_2(DA)_2X]X_3$, die sich charakteristischerweise als Elektrolyte erweisen.

Schärfere Reaktionsbedingungen (siedendes Chloroform) setzen dagegen bei den Tetracarbonylarsinverbindungen, $Mo(CO)_4DA$, nicht nur eine, sondern zwei CO-Gruppen unter Bildung von $[Mo(CO)_2DA\,J_2]$ bzw. $[Mo(CO)_2DA\,J_3]$ in Freiheit, die im Gegensatz zu den obigen Dicarbonylverbindungen keine Leit-

33) H.L.Nigam, R.S.Nyholm und M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1960, 1806

34) J.Lewis, R.S.Nyholm, C.S.Pande und M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1963, 3600

35) J.Lewis, R.S.Nyholm, C.S.Pande, S.S.Sandhu und M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1964, 3009

fähigkeit mehr zeigen[34]. In der gleichen Weise reagieren auch die entsprechenden Wolfram-[34] und Chromverbindungen[35].

Während die Oxydation der Tetracarbonylverbindungen $M(CO)_4DP$ (M = Mo, W; DP = $Ph_2P-CH_2-CH_2-PPh_2$) mit Jod bzw. Brom (=X) zu den Diarsinkomplexen analogen Umsetzungsprodukten $[M(CO)_3DP\ X_2]$ führt, werden bei den Dicarbonyldiphosphinverbindungen völlig andersartig gebaute Komplexe erhalten[36,37]. So entstehen beim Behandeln von $M(CO)_2(DP)_2$ (M = Mo, W) mit 3 Äquivalenten Jod die Polyhalogenide der Zusammensetzung $[M(CO)_2(DP)_2]J_3$, deren ionogene Struktur durch den Paramagnetismus (μ_{eff} = 1,66 B.M; ein ungepaartes Elektron entspr. Mo^{+I}), durch Leitfähigkeitsmessungen und die Austauschbarkeit des J_3^--Jon gegen Perchlorat zu $[M(CO)_2(DP)_2]ClO_4$ erhärtet wird[36,37].

Neben den Oxydationsversuchen an Diarsin- und Diphosphinkomplexen wurden auch die Tetracarbonylverbindungen $M(CO)_4$bipy des Molybdäns und Wolframs mit den genannten Halogenen oxydiert[38], wobei im Falle des $W(CO)_4$bipy unter Entwicklung von 1 Mol CO die diamagnetischen Verbindungen der Bruttozusammensetzung $W(CO)_3$bipyX_2 entstehen. Auch hier wird wieder 7-fach koordiniertes zweiwertiges Wolfram angenommen; genaue Strukturuntersuchungen liegen dagegen nicht vor. Überraschenderweise verhält sich dieser Komplex in Nitrobenzol oder Nitromethan gelöst zunächst als Nichtelektrolyt, nach kurzer Zeit steigen die Leitfähigkeitswerte jedoch stark an,

36) J.Lewis und R.Whyman, Chem.Com., (1965), 159
37) J.Lewis und R.Whyman, J.chem.Soc. (London) 1965, 5486
38) M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1962, 4712

was von dem Autor durch folgendes Gleichgewicht erklärt wird:

$$W(CO)_3bipyX_2 + \text{Lösungsmittel} \rightleftharpoons [W(CO)_3bipy(\text{Lösungsmittel})X]^+ + X^-.$$

Im Gegensatz hierzu bildet sich bei der Oxydation von $Mo(CO)_4bipy$ mit Jod gemäß:

$$2\ Mo(CO)_4bipy \xrightarrow{2J_2} J(bipy)(CO)_3Mo\langle^{J}_{J}\rangle Mo(CO)_3(bipy)J$$

ein zweikerniger Komplex mit zwei Jodbrücken zwischen den beiden Molybdänatomen, was vor allem aus den gegenüber der einkernigen Bromverbindung, $Mo(CO)_3bipyBr_2$, unterschiedlichen IR-Absorptionen gefolgert werden kann. In diesem Komplex muß das bipy zur Aufrechterhaltung der Koordinationszahl 7 als einzähniger Ligand fungieren.

Es lag nun nahe, die in unserem Arbeitskreis erstmalig dargestellten cis-Dicarbonylverbindungen $Mo(CO)_2bipy_2$ und $M(CO)_2phen_2$ (M = Mo, W)[7] ebenfalls mit Halogen zu oxydieren. Bei Verwendung von 2 Äquivalenten Jod erfolgt quantitative Oxydation zu Verbindungstypen, deren CO-Banden im IR-Spektrum um etwa 150 Wellenzahlen nach kürzeren Wellenlängen verschoben sind (siehe IR-Teil). Eine erneute Zugabe von Jod bis zu 4 Äquivalenten hat keine Verschiebungen der CO-Absorptionen mehr zur Folge, da hierbei keine weitere Oxydation eintritt, sondern nur Polyjodide gebildet werden. Aufgrund des Diamagnetismus kann auf zweiwertiges Metall geschlossen werden, so daß die Oxydationen wie folgt formuliert werden können:

$Mo(CO)_2D_2 + J_2 \longrightarrow [Mo(CO)_2D_2J]\,J$ (D = bipy, phen)

$Mo(CO)_2D_2 + 2\,J_2 \longrightarrow [Mo(CO)_2D_2J]\,J_3$

$W(CO)_2phen_2 + J_2 \longrightarrow [W(CO)_2phen_2J]\,J.$

Aus der in Abb. 1 wiedergegebenen potentiometrischen Titrationskurve des $Mo(CO)_2phen_2$ mit Jod in CH_2Cl_2

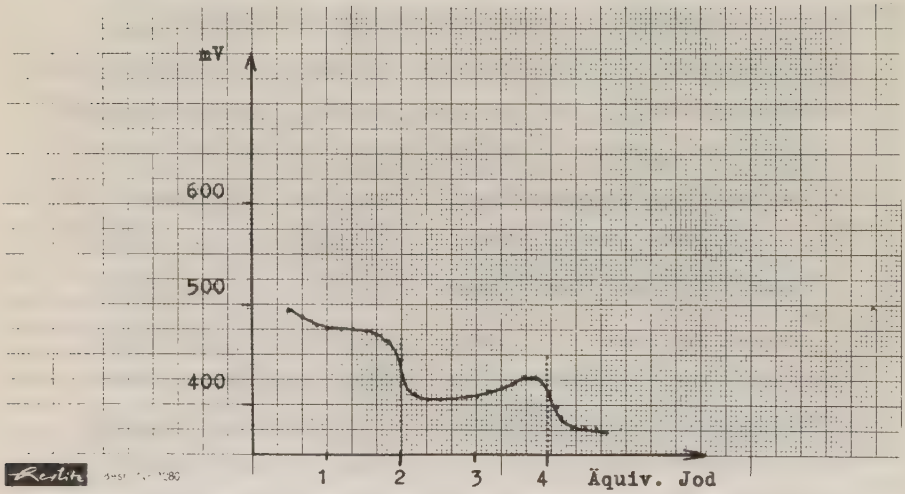


Abb. 1: Potentiom. Titrationskurve von $Mo(CO)_2phen_2$

erkennt man einen merklichen Äquivalenzsprung nach Zugabe von 2 Äquivalenten Jod; anschließend bleibt das Potential infolge der Bildung des Polyjodids nahezu konstant, um dann schließlich beim Überschreiten von insgesamt 4 Äquivalenten einen zweiten Sprung zu zeigen, der durch die Anwesenheit von freiem Jod hervorgerufen wird. Der ionogene Bau dieser Verbindung geht außerdem aus Fällungsreaktionen mit Kalignost hervor, wobei lediglich das Jodidanion gegen den Tetraphenylboranatrest, nicht hingegen das koordinativ

gebundene Jod ausgetauscht wird.

Die experimentellen Befunde sprechen somit eindeutig dafür, daß in den bei den Oxydationen von $Mo(CO)_2D_2$ (D = bipy, phen) bzw. $W(CO)_2phen_2$ mit 2 bzw. 4 Äquivalenten Jod gebildeten Verbindungen, wie in den von M.H.B. Stiddard[33] untersuchten Diarsinkomplexen, ebenfalls 7-fach koordiniertes Metall vorliegt, was der Anordnung einer pentagonalen Bipyramide, deren Ecken mit 4 Stickstoffatomen des Phenanthrolins, 2 CO-Gruppen und einem Jodatom im Sinne von Abb. 2 besetzt sind, entspricht.

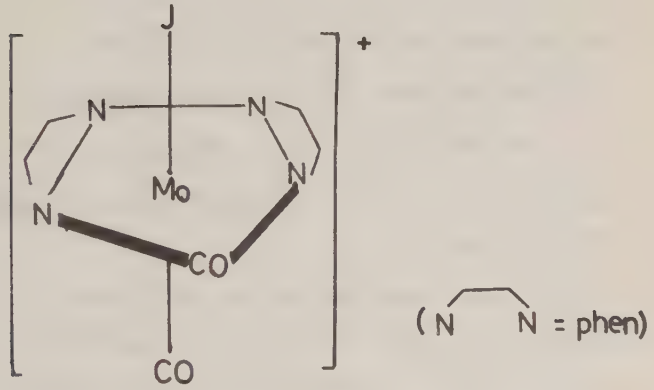
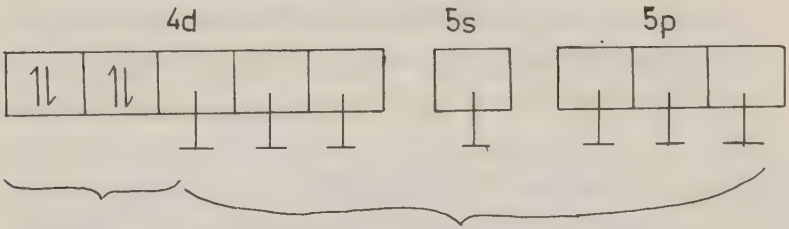


Abb. 2: Struktur von $[M(CO)_2phenJ]^+$

Legt man z.B. der Verbindung $[Mo(CO)_2phenJ]J$ bzw. J_3^- das Valence-Bond-Schema zugrunde, so füllen die Liganden die $4d_\varepsilon$, $4d_\gamma{}^2$, 5s, $5p^3$-Orbitale (d^3sp^3-Hybridisierung) auf, während die vier d-Elektronen des Mo^{2+} zwei $4d_\varepsilon$-Niveaus besetzen,

wodurch auch zwanglos der Diamagnetismus der Verbindung erklärt wird.



nicht bindende Elektronen — 14 Elektronenbindung der 7 Liganden

Abb. 3: VB-Schema von $[Mo(CO)_2phenJ]^+$

In Lösung liegt jedoch bei sämtlichen Verbindungen des Typs $[M(CO)_2D_2J]J$ bzw. J_3^- (D = bipy, phen) eine gewisse Dissoziation beim $[Mo(CO)_2phen_2J]J$ z.B. gemäß:

a) $[Mo(CO)_2phen_2J]J \longrightarrow [Mo(CO)_2phen_2J]^+ + J^-$

b) $[Mo(CO)_2phenJ]^+ \rightleftharpoons [Mo(CO)_2phen_2]^{2+} + J^-$

vor, wobei diese bei a) quantitativ, bei b) dagegen nur zum Teil erfolgt.

Für einen derartigen Verlauf der Dissoziation sprechen nicht nur die relativ hohen Leitfähigkeiten (μ = 150 - 170 $R^{-1}cm^2Mol^{-1}$), sondern auch die Fällungen mit Kalignost, die weniger Jod enthalten, als der Zusammensetzung $[M(CO)_2D_2J]B\emptyset_4$ entsprechen würde (bei $[Mo(CO)_2bipy_2J]B\emptyset_4$ 10 - 11 % anstelle von 14 %). Ein weiteres Argument für die Dissoziationsgleichung b) ist die Tatsache, daß bei der potentiometrischen

Titration von $[Mo(CO)_2phen_2J]J$ mit 1 Äquivalent $AgClO_4$ (n/10) in Tetrahydrofuran kein Potentialsprung zu beobachten ist, sondern sich erst langsam nach Zugabe von 2 Äquivalenten Ag^+ ein konstantes Potential einstellt.

Abschließend sei noch erwähnt, daß sich die Jodverbindungen, die sich an der Luft und im grellen Sonnenlicht violettschwarz färben, auch im Einschlußrohr durch mehrtägiges Schütteln der Dicarbonyl-(O)-verbindungen mit der entsprechenden Menge Jod in Benzol darstellen lassen.

In Tab. 2 sind nochmals die Eigenschaften der Oxydationsprodukte $[M(CO)_2D_2J]^+J^-$ bzw. J_3^- zusammengestellt.

Verbindung*	Farbe	Löslichkeit und Farbe in: Aceton	THF	CH_2Cl_2	Benzol	μ in Aceton $R^{-1} cm^2 Mol^{-1}$
$[Mo(CO)_2bipy_2J]J$	hell-braun	mäßig lösl. braun	schwer lösl.	mäßig lösl. orange-braun	schwer lösl.	-
$[Mo(CO)_2bipy_2J]J_3$	dunkel-braun	leicht lösl. orange-rot	leicht lösl. rot	rel.leicht lösl. orange-rot	schwer lösl.	175
$[Mo(CO)_2phen_2J]J$	rot-braun	leicht lösl. rot	schwer lösl.	mittelmäßig lösl. orangerot	schwer lösl.	154
$[Mo(CO)_2phen_2J]J_3$	dunkel-braun	sehr leicht lösl. rot	leicht lösl. rot	rel.leicht lösl. rotbraun	schwer lösl.	162
$[W(CO)_2phen_2J]J$	dunkel-braun	mäßig lösl. rot	schwer lösl.	schwer lösl.	schwer lösl.	-

*alle diamagnetisch

Tab. 2: Eigenschaften der Oxydationsprodukte $[Mo(CO)_2D_2J]J$ bzw. J_3

E) Reaktionen substituierter Carbonyle der VI. Nebengruppe mit Lösungen von Alkalicyanid in flüssigem NH_3.

1) Über die Molekülorbitale des CO und des CN^--Ions und die Natur der Metall-Kohlenstoffbindung.

Da sich die im folgenden beschriebenen Reaktionen mit dem Ersatz von CO-Molekeln in den Hexacarbonylen durch CN^--Gruppen befassen, ist es zweckmäßig, zunächst auf die Bindungsverhältnisse der beiden Liganden CO und CN^- einzugehen.

CN^-, CO und NO^+ sind bekanntlich mit dem N_2-Molekül isoelektronisch und können deshalb durch ähnliche Molekülorbita-

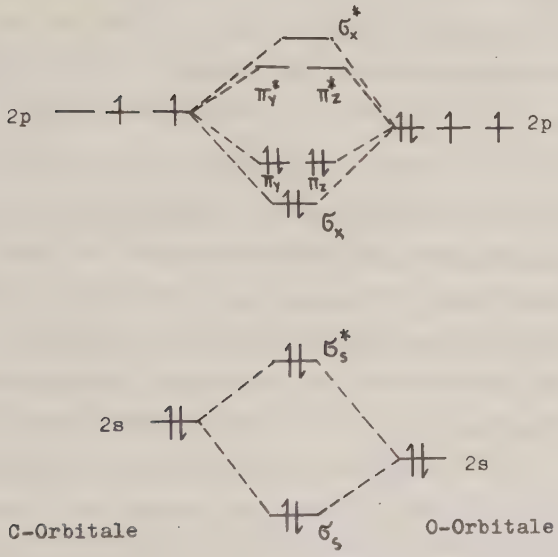


Abb. 4: Molekularbahnen des CO

le beschrieben werden. Eine gewisse Differenz in der energetischen Lage der Molekularbahnen ergibt sich allerdings dadurch, daß das N_2 homonuclear ist, während CN^-, CO und NO^+ Atome unterschiedlicher Kernladungszahlen und verschiedener Elektronegativitäten enthalten.

Aus der Elektronenkonfiguration des CO $[KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2 (\sigma_x)^2(\pi_{yz})^4]$, ergibt sich somit, daß neben einer σ- zwei π-Bindungen vorliegen.

Die Frage, warum das CO-Molekül ein so kleines Dipolmoment von 0,1D mit der Polarität C^-O^+ besitzt, ist nicht so einfach zu beantworten. Durch Hybridisierung[39] der C- und O-Orbitale gelangt man zu folgender Anschauung:

Im Kohlenoxid sind die inneren K-Schalen der beiden Atome, Kohlenstoff und Sauerstoff, voll besetzt ($C(1s)^2$ und $O(1s)^2$). Somit ergeben sich drei besetzte Molekülorbitale vom σ-Typ (1σ), (2σ), (3σ); und zwei vom π-Typ ($1\pi_y$), ($1\pi_z$).

Die drei σ-Orbitale werden aus C(2s), $C(2p_x)$-, O(2s) und $O(2p_x)$-, die π-Orbitale aus $C(2p_y)$, $C(2p_z)$-, $O(2p_y)$ und $O(2p_z)$-Atomfunktionen gebildet. Während bei dem stark bindenden (1σ)-Orbital die Ladungsdichte zwischen den Atomkernen, und zwar mehr am Sauerstoff als beim Kohlenstoff, lokalisiert ist, konzentriert sich die Ladung des nichtbindenden (2σ)-Orbital mehr am O-Atom. Das nichtbindende (3σ)-Orbital, das der C-O-Bindung entgegengesetzt gerichtet ist, bedeutet in der Valenzstrichschreibweise das einsame Elektronenpaar

39) C.A.Coulson, "Valence", 2.Aufl., S.222, Oxford University Press. (1961)

am C-Atom.

Die zwei π-Orbitale bilden stark polare Bindungen, wobei die Elektronen mehr am Sauerstoff als am Kohlenstoff lokalisiert sind.

Das Dipolmoment setzt sich somit aus der Wechselwirkung aller Molekülorbitale zusammen. Da das Orbital, welches von dem freien Elektronenpaar am C-Atom besetzt ist, die anderen an Polarität überwiegt, erhält man das Gesamtmoment von 0,1D mit der Ladungsausrichtung $C^{\ominus}O^{\oplus}$. Die daraus resultierenden Elektronendonatoreigenschaften des Kohlenoxids werden durch die Bildung des instabilen Komplexes $H_3B.CO$ bestätigt.

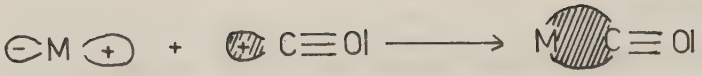
Am einfachsten sind aber die Reaktionsweisen des Kohlenoxids durch die von Pauling[40] aufgestellten mesomeren Grenzstrukturen zu erklären.

$$|C\equiv O| \longleftrightarrow |C=\bar{O}| \longleftrightarrow |\overset{\ominus}{C}-\overset{\oplus}{O}|$$

Aus röntgenographischen Untersuchungen an Metallcarbonylen folgt, daß die M-C-Abstände etwas kürzer sind, als für eine M-C-Einfachbindung zu erwarten wäre. Dies kann nur so erklärt werden, daß die schwache M-C-σ-Bindung, welche das einsame Elektronenpaar am sp-bastardisierten C-Atom mit dem Metall eingeht, durch eine zusätzliche M-C-π-Bindung verstärkt wird.

---

40) L.Pauling, "Die Natur der chemischen Bindung", 2. Aufl., S.185, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße (1964)

a 

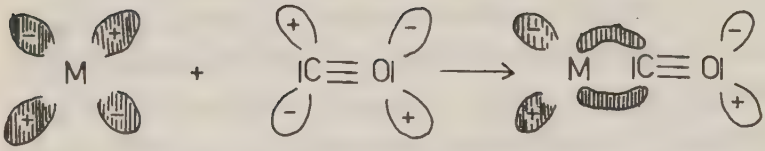
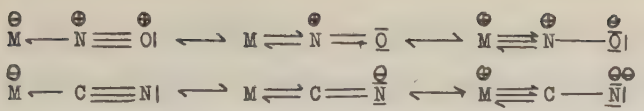
b 

Abb. 5

In Abb. 5a ist die Überlappung des Kohlenstoff-σ-Orbitals mit einem unbesetzten Metall-d^2sp^3-Orbital, in Abb. 5b die $d\pi$-$p\pi$ Rückgabebindung von besetzten nichtbindenden Metall-d-Orbitalen in nicht aufgefüllte, antibindende π-Orbitale des Kohlenoxids dargestellt. Durch die Auffüllung der antibindenden π-Zustände im CO nimmt der Bindungsgrad zwischen C und O entsprechend ab. Nach der Valence-Bond-Schreibweise läßt sich dies wie folgt darstellen:

$$M \leftarrow C \equiv O \longleftrightarrow M \rightleftharpoons C = O \longleftrightarrow M \rightleftharpoons C - O$$

In der Reihe NO^+, CO, CN^- nimmt die Rückgabebindung wegen der steigenden negativen Aufladung des Liganden ab, diese üben somit einen schwächeren "Elektronensog" auf die Metallelektronen aus:



Das bedeutet, daß in den Metallkomplexen niedriger Oxydationszahl des Zentralatoms die Metall-Liganden-Bindung beim CO ausgeprägter ist als beim CN^-. Indessen sind die Elektronendonatoreigenschaften des CN^-Ions erheblich größer als beim CO; diese beiden Effekte, nämlich die Elektronendonatoreigenschaften und die $d\pi$-$p\pi$-Rückgabebindungen sind einander entgegengesetzt. Somit ist es möglich, CO-Liganden durch CN^--Anionen zu ersetzen, z.B. wenn die Zentralatome (Cr, Mo, W) in der Oxydationszahl 0 vorliegen.

2) Umsetzung von $M(CO)_5PPh_3$ mit KCN in flüssigem NH_3 (M = Cr, Mo)

Für die Darstellung von Cyanocarbonylmetallaten(0) der VI. Nebengruppe erwiesen sich zwei Wege als erfolgreich, nämlich die Oxydation des Dinatrium-pentacarbonylchromats(-II) $Na_2[Cr(CO)_5]$ [41] bzw. der Dinatrium-decacarbonyldimetallate(-I) $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ (M = Mo, W)[17] mit wässrigen Lösungen von Akalicyanid sowie die direkte Substitution des CO in den Hexacarbonylen $M(CO)_6$ durch CN^- in flüssigem NH_3 [17,42]. Ausgehend von den ein- und zweikernigen Carbonylmetallaten $[Cr(CO)_5]^{2-}$ bzw. $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ sind je nach Reaktionsbedingungen Cyano-pentacarbonylmetallate(0) oder Dicyano-tetracarbonylmetallate(0) zugänglich[41,17]

41) H.Behrens und J.Köhler, Z.anorg.allg.Chem. 306, 94 (1960)
42) J.Vogl, Dissertat., Techn.Hochschule München (1963)

$[Cr(CO)_5]^{2-} + CN^- + 2\ H_2O \longrightarrow [Cr(CO)_5CN]^- + 2\ OH^- + H_2$

$[Cr(CO)_5]^{2-} + 2\ CN^- + 2\ H_2O \longrightarrow [Cr(CO)_4(CN)_2]^{2-} + 2\ OH^- + CO + H_2$

bzw.

$[W_2(CO)_{10}]^{2-} + 2\ CN^- + 2\ H_2O \longrightarrow 2[W(CO)_5CN]^- + 2\ OH^- + H_2$

$[M_2(CO)_{10}]^{2-} + 4CN^- + 2H_2O \longrightarrow 2[M(CO)_4(CN)_2]^{2-} + 2OH^- + 2CO + H_2$,

während bei der Substitution der Hexacarbonyle Dicyano-tetracarbonyl- und Tricyano-tricarbonylmetallate gemäß:

$Cr(CO)_6 + 2\ CN^- \longrightarrow [Cr(CO)_4(CN)_2]^{2-} + 2\ CO$ [42]

und $Mo(CO)_6 + 3\ CN^- \longrightarrow [M(CO)_3(CN)_3]^{3-} + 3\ CO$ (M = Mo, W)

entstehen[17].

In dem nun folgenden Teil der Arbeit soll gezeigt werden, wie sich verschiedene Substitutionsprodukte der Hexacarbonyle der VI. Gruppe gegenüber Kaliumcyanid in flüssigem NH_3 verhalten.

Für solche Untersuchungen ist gerade dieses Lösungsmittel mit seiner gegenüber H_2O stark herabgesetzten Protonenaktivität besonders geeignet, zumal das KCN in flüssigem NH_3 ausgezeichnet löslich ist[43] und im Gegensatz zum Aquosystem keinerlei Solvolyse unterliegt.

Setzt man $Cr(CO)_5PPh_3$ bei 120° mit überschüssigem KCN in flüssigem NH_3 um, so werden je 1 Mol CO und PPh_3 durch den CN^--Liganden gemäß:

$Cr(CO)_5PPh_3 + 2\ KCN \longrightarrow K_2[Cr(CO)_4(CN)_2] + PPh_3 + CO$

unter Bildung von Dicyano-tetracarbonylchromat(0) ersetzt.

---

43) H.Passauer, Diplomarbeit, Techn.Hochschule München (1962)

Da dieses in flüssigem NH_3 und H_2O dieselben Löslichkeitseigenschaften wie KCN zeigt, empfiehlt es sich, das $[Cr(CO)_4(CN)_2]^{2-}$-Anion zur analytischen und IR-spektroskopischen Charakterisierung mit großvolumigen Kationen wie z.B. $[Ni(phen)_3]^{2+}$ als rostbraunes $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_4(CN)_2]$ auszufällen.

Verwendet man anstelle von $Cr(CO)_5PPh_3$ die entsprechende Molybdänverbindung, so wird, ähnlich wie beim $Mo(CO)_6$ [17], die Tricyano-tricarbonylverbindung gebildet, wobei 1 Mol PPh_3 und 2 Mol CO eliminiert werden:

$$Mo(CO)_5PPh_3 + 3\ KCN \xrightarrow[fl.NH_3]{120^\circ} K_3[Mo(CO)_3(CN)_3] + PPh_3 + 2\ CO.$$

Da $K_3[Mo(CO)_3(CN)_3]$ in flüssigem NH_3 nur sehr mäßig löslich ist, kann eine Abtrennung des überschüssigen KCN durch Waschen mit NH_3 leicht erfolgen.

3) Umsetzung von $M(CO)_4DP$ mit KCN in flüssigem NH_3 ($M = Cr, Mo, W$; $DP = Ph_2P(CH_2)_2\text{-}PPh_2$)

In einer früheren Arbeit haben H. Behrens und N. Harder [18] die Umsetzung der Tetracarbonyl-bipyridylverbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit konzentrierten Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 beschrieben. Während im Falle des Chroms $[Cr(CO)_4(CN)_2]^{2-}$ entsteht, führen die analogen Umsetzungen der Molybdän- und Wolframverbindung zur Tricyano-tricarbonylstufe $[M(CO)_3(CN)_3]^{3-}$. Völlig andersartig verlaufen die Reaktionen bei den 1,10-Phenanthrolinkomplexen $M(CO)_4phen$, bei denen unter Bildung der anionischen Typen $[M(CO)_3phenCN]^-$ [44] ein CO-Molekül, nicht aber der N-Ligand

44) J. Rosenfelder, Diplomarbeit Univers. Erlangen-Nürnberg (1964)

substituiert wird.

Bei entsprechenden Versuchen mit den Tetracarbonyl-diphosphinverbindungen bildet sich beim Chrom gemäß:

$$Cr(CO)_4DP + 2\ KCN \xrightarrow[fl.NH_3]{120^o} K_2[Cr(CO)_4(CN)_2] + DP$$

Dicyano-tetracarbonylchromat(0), während beim Molybdän Tricyano-tricarbonylmolybdat(0) unter Eliminierung von zusätzlich 1 Mol CO entsteht:

$$Mo(CO)_4DP + 3\ KCN \xrightarrow[fl.NH_3]{120^o} K_3[Mo(CO)_3(CN)_3] + DP + CO.$$

Im Gegensatz hierzu reagiert $W(CO)_4DP$ unter den genannten Bedingungen nur in Spuren mit KCN.

4) Umsetzung von $MesCr(CO)_3$ mit KCN in flüssigem NH_3 (Mes = Mesitylen)

Wie frühere Untersuchungen bereits gezeigt haben, ist es verhältnismäßig leicht möglich, in CO-haltigen Aromatenkomplexen des Typs $AmM(CO)_3$ (M = Mo; Am = Aromat) den Aromaten durch verschiedene ein- und dreizähnige Liganden wie (L) = NH_3 [45], PCl_3 [4], R_2NPF_2 [46], $(CH_3)_2S$ [16], PF_3 [47] oder (T) = tripy[9] zu substituieren. Mit den N-Heterocyclen bipy, phen (=D) und tripy (=T) werden dagegen sowohl der Aromat als auch die drei CO-Gruppen unter Bildung von CrD_3 bzw. CrT_2 vollständig ersetzt[23,24].

Nachdem bei der Umsetzung von Benzol-chrom(0)-tricarbonyl, $C_6H_6Cr(CO)_3$ mit flüssigem NH_3 bei 60° das Benzol,

45) Unveröffentlichte Arbeiten von H.Behrens und W.Rascher
46) R.Schmutzler, Inorg.Chem. 3, 415 (1964)
47) Th.Kruck und A.Prasch, Z.Naturforschg. 19b, 669 (1964)

nicht aber die 3 CO-Gruppen, unter Bildung von $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ substituiert werden[45], erschien es von Interesse, noch zu untersuchen, wie sich solche CO-haltige Aromatenkomplexe gegen Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 verhalten.

Diesbezügliche mit Mesitylen-chrom(0)-tricarbonyl durchgeführte Versuche haben ergeben, daß hierbei wiederum nur ein Austausch des Aromaten erfolgt, während die 3 CO-Moleküle gebunden bleiben:

$$MesCr(CO)_3 + 3\ KCN \xrightarrow[fl.NH_3]{120^\circ} K_3[Cr(CO)_3(CN)_3] + Mes.$$

Die Reaktion verläuft bei 60° unvollständig; erst eine Temperatursteigerung auf 120° führt zur quantitativen Bildung von farblosem, in flüssigem NH_3 sehr leicht löslichem $K_3[Cr(CO)_3(CN)_3]$. Da die Abtrennung von überschüssigem KCN nicht gelingt, ist die Identifizierung nur als grauviolettes $[Ni(phen)_3]_3[Cr(CO)_3(CN)_3]_2$ möglich.

$K_3[Cr(CO)_3(CN)_3]$ wurde früher bereits von W.Hieber und Mitarbeitern[22] durch Umsetzung von $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ mit KCN als gelbes Ammoniakat isoliert.

5) Darstellung und Eigenschaften der Tetracyano-dicarbonylmetallate(0) $K_4[M(CO)_2(CN)_4]$ (M = Cr, Mo, W).

Bemerkenswerterweise sind bei den bisherigen Reaktionen Substitutionen über die Tricyano-tricarbonylstufe hinaus nicht beobachtet worden, so daß die Verbindungstypen $[M(CO)_2(CN)_4]^{4-}$ und $[M(CO)(CN)_5]^{5-}$ der VI. Nebengruppe bisher in der Literatur noch nicht beschrieben sind.

Nachdem sich im $Cr(CO)_2(DP)_2$, wie oben dargelegt, das Diphosphin durch die N-Heterocyclen bipy und phen ohne weiteres ersetzen läßt, lag es nahe, zur Darstellung der Tetracyano-dicarbonylstufen $[M(CO)_2(CN)_4]^{4-}$ des Chroms, Molybdäns und Wolframs die tetrasubstituierten Hexacarbonyle des Typs $M(CO)_2(DP)_2$ bzw. $M(CO)_2bipy_2$ mit Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 zur Umsetzung zu bringen.

Führt man solche Versuche mit den bipy-Verbindungen bei 120° durch, so erfolgt bei allen drei Metallen ein Austausch des N-Liganden durch CN^-:

$$M(CO)_2bipy_2 + 4\ KCN \xrightarrow[fl.NH_3]{120^\circ} K_4[M(CO)_2(CN)_4] + 2\ bipy \quad (M = Cr, Mo, W).$$

Während diese Reaktionen unter den genannten Bedingungen quantitativ verlaufen, werden bei den entsprechenden Versuchen mit $M(CO)_2phen_2$ gemäß:

$$M(CO)_2phen_2 + 4\ KCN \xrightarrow[fl.NH_3]{120^\circ} K_4[M(CO)_2(CN)_4] + 2\ phen \quad (M = Mo, W)$$

nur etwa 10 bis 20 % zu den Tetracyano-dicarbonylmetallaten(0) umgesetzt. Für die Darstellung von $K_4[W(CO)_2(CN)_4]$ hat die letzte Reaktion trotzdem präparative Bedeutung, da $W(CO)_2bipy_2$ viel schwieriger zugänglich ist als $W(CO)_2phen_2$ und $W(CO)_2(DP)_2$ unter den genannten Bedingungen mit KCN praktisch nicht reagiert.

Die Abtrennung des im Überschuß verwendeten und in flüssigem NH_3 gut löslichem KCN von den hellgrünen Tetracyano-dicarbonylmetallaten $K_4[Mo(CO)_2(CN)_4]$ und $K_4[W(CO)_2(CN)_4]$ ge-

lingt leicht, da diese in allen Temperaturbereichen in flüssigem NH_3 schwerlöslich sind. Die gelbgrüne Chromverbindung $K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ ist erst unterhalb -65° genügend schwerlöslich und wird bei dieser Temperatur isoliert.

Alle drei Tetracyanokomplexe sind diamagnetisch, an der Luft mäßig beständig und in Wasser unter Luftausschluß gut löslich. Aus solchen Lösungen erhält man mit großvolumigen Kationen, wie z.B. $[Ni(phen)_3]^{2+}$, tiefgefärbte Fällungen, wie z.B. $[Ni(phen)_3]_2[Mo(CO)_2(CN)_4]$.

Da die Darstellung von $Cr(CO)_2bipy_2$ über $Cr(CO)_2(DP)_2$ verläuft, wurde weiterhin versucht, $K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ auch durch direkte Umsetzung der Dicarbonyl-diphosphinverbindungen mit KCN in flüssigem NH_3 zu erhalten, wobei gemäß

$$cis\text{-}Cr(CO)_2(DP)_2 + 4\ KCN \xrightarrow[fl.NH_3]{120^\circ\bullet} K_4[Cr(CO)_2(CN)_4] + 2\ DP$$

(DP = $Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}PPh_2$ und $Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}PPh_2$)

2 Mol Diphosphin freigesetzt werden.

J. Chatt und H.R. Watson[11] konnten aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen nachweisen, daß $Cr(CO)_2(Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)_2$ nur in der cis-Form auftritt, während von der entsprechenden Diphosphinäthanverbindung $Cr(CO)_2(Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)_2$ cis-trans-Isomere existieren.

Bemerkenswerterweise erhält man bei den oben beschriebenen Umsetzungen, ausgehend von den cis- oder trans-Formen, stets die cis-konfigurierten Tetracyano-dicarbonylkomplexe, was zweifelsohne auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß sich die trans-Verbindung in flüssigem NH_3 bei 60° zum cis-Isomeren umlagert.

Vor kurzem konnten im übrigen H. Behrens und W. Metzger[48] $K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ auch durch Einwirkung von CO auf $K_6[Cr(CN)_6]$ darstellen.

Nachdem H. Behrens und H. Brandl[49] früher bereits festgestellt hatten, daß sich im $K_3[M(CO)_3(CN)_3]$ (M = Mo, W) 2 CN^--Gruppen durch phen substituieren lassen, wurde schließlich noch die Frage geprüft, ob sich in den Verbindungen $K_4[M(CO)_2(CN)_4]$ (M = Cr, Mo, W) CO- bzw. CN^--Gruppen durch N- oder P-Liganden ersetzen lassen. Während sämtliche Versuche bei den Molybdän- und Wolframverbindungen negativ verlaufen, erhält man lediglich im Falle des Chroms gemäß:

$$K_4[Cr(CO)_2(CN)_4] + 3\ phen \xrightarrow[fl.NH_3]{120^\circ} Cr(phen) + 4\ KCN + 2\ CO$$

$Cr(phen)_3$; d.h. mit diesem Liganden erfolgt nicht nur ein Austausch sämtlicher CN^--Gruppen, sondern darüber hinaus ein solcher der CO-Gruppen.

Allerdings erhält man hierbei $Cr(phen)_3$ nur etwa in 50%iger Ausbeute, während sich bei den analogen Umsetzungen mit bipy und tripy nur sehr geringe Anteile von $Cr(bipy)_3$ bzw. $Cr(tripy)_2$ bilden.

In Tab. 3 sind die bis jetzt bekannten Cyanocarbonylmetallaten(0) der VI. Nebengruppe mit Angabe ihrer Farben und Löslichkeiten in flüssigem NH_3 zusammengestellt. Das

---

48) W.Metzger, Diplomarbeit Univers.Erlangen-Nürnberg (1965)

49) H.Brandl, Diplomarbeit Univers.Erlangen-Nürnberg (1964)

in der Übersicht mit aufgeführte $K_6[Cr(CN)_6]$ läßt sich, von Carbonylverbindungen ausgehend, nicht darstellen, vielmehr ist es nur auf einem grundsätzlich anderen Wege, nämlich durch Reduktion von $K_3[Cr(CN)_6]$ mit Kalium in flüssigem NH_3, zugänglich[50].

Da das $[Mn(CO)_6]^+$-Kation mit $Cr(CO)_6$ und das $[Mn(CN)_6]^{5-}$-Anion mit $[Cr(CN)_6]^{6-}$ isoelektronisch sind, sind die Cyanocarbonylmetallate des Mangan(+I) aus Vergleichsgründen in der Tab. 3 mit aufgeführt.

---

50) E.A.Heintz, J.inorg.nuclear Chem. 21, 262 (1961)

Tab. 3. Cyanocarbonylmetallate(0) der VI. Nebengruppe sowie des Mangan(+I)

M	$M(CO)_6$	$[M(CO)_5CN]^-$	$[M(CO)_4(CN)_2]^{2-}$	$[M(CO)_3(CN)_3]^{3-}$	$[M(CO)_2(CN)_4]^{4-}$	$[M(CO)(CN)_5]^{5-}$	$[M(CN)_6]^{6-}$
Cr	farbl. unlösl.	farbl. lösl.	farbl. lösl.	farbl. mäßig lösl.	gelbgrün schwerlösl.	unbekannt	dunkelgrün unlösl.
Mo	farbl. unlösl.	noch nicht rein isoliert	farbl. lösl.	farbl. schwerlösl.	hellgrün schwerlösl.	unbekannt	unbekannt
W	farbl. unlösl.	farbl. lösl.	farbl. lösl.	farbl. schwerlösl.	hellgrün schwerlösl.	unbekannt	unbekannt
	$Mn(CO)_6^+$	$Mn(CO)_5CN$	$[Mn(CO)_4(CN)_2]^-$	$[Mn(CO)_3(CN)_3]^{2-}$	$[Mn(CO)_2(CN)_4]^{3-}$	$[Mn(CO)(CN)_5]^{4-}$	$[Mn(CN)_6]^{5-}$
	farbl. [51][52]	blaßgelb [53]	farblos [54]	farblos [55]	farblos [55]	unbekannt	farblos [56][57]

51) E.O.Fischer, K.Fichtel und K.Öfele, Chem.Ber. 95, 249 (1962)

52) Th.Kruck und M.Noack, Chem.Ber. 97, 1693 (1964)

53) B.Chiswell und L.M.Venanzi, J.chem.Soc. (London) A. 1966, 417

54) W.Hieber und W.Schropp jr., Z.Naturforschg. 14b, 460 (1959)

55) H.Behrens, E.Ruyter und E.Lindner, Z.anorg.allg.Chem. im Erscheinen

56) W.D.Treadwell und W.E.Raths, Helv.chim.acta 35, 2275 (1952)

57) W.Munchot und H.Gall, Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 1135 (1928)

F) Diskussion der IR-Spektren.

1) $M(CO)_2D_2$ u. $K_4M(CO)_2(CN)_4$ (M = Cr, Mo, W; D = bipy, phen)

Für oktaedrisch konfigurierte Dicarbonylverbindungen kommen grundsätzlich zwei verschiedene Strukturmodelle in Betracht, je nachdem sich die beiden CO-Gruppen in cis- (Punktgruppe C_{2v}) oder in trans-Stellung (Punktgruppe D_{4h}) befinden.

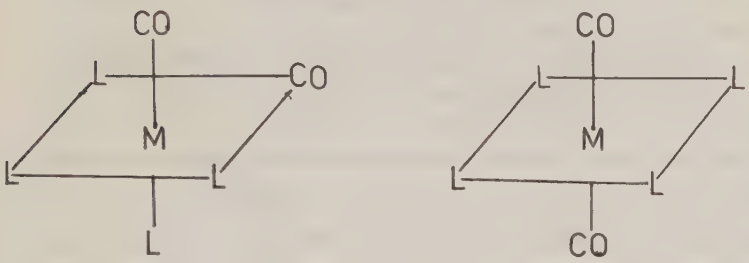


Abb. 6

Für den ersten Fall (Abb. 6a) läßt das IR-Spektrum zwei C-O-Valenzfrequenzen der Rassen $A_1 + B_2$, für den zweiten nur eine C-O-Absorption (A_{2u}) erwarten. Sämtliche in dieser Arbeit neu beschriebenen Dicarbonylverbindungen zeigen zwei intensive ν_{CO}-Banden, so daß eindeutig die in Abb. 6a wiedergegebene Struktur vorliegt. Charakteristisch hierfür sind die annähernd gleichen Intensitäten der C-O-Valenzschwingungen. Im Einklang mit den gegenüber CO verminderten π-Elektronenacceptoreigenschaften der heterocyclischen N-Li-

ganden bipy und phen sowie des CN^--Ions sind die C-O-Absorptionen beträchtlich nach langen Wellen verschoben. Dies gilt in besonderem Maße für die Verbindungen des Typs $K_4[M(CO)_2(CN)_4]$ (M = Cr, Mo, W), in denen das Metallatom durch die vier CN^--Reste vierfach negativ aufgeladen ist. Da sich die negative Ladung weitestgehend auf die beiden CO-Moleküle verteilt, erscheinen die ν_{CO}-Banden der Tetracyano-dicarbonylmetallat-Komplexe im IR-Spektrum in einem Bereich, in dem bereits die C-O-Valenzschwingungen ($\nu_{>C=O}$) gewöhnlicher organischer Ketone, z.B. Benzophenon, liegen (siehe Tab. 4).

Tab. 4: Vergleichende Übersicht der C-O-Valenzschwingungen von Dicarbonylkomplexen der VI. Nebengruppe.

Verbindung	ν^{CO}	
$Cr(CO)_6$	2000 sst T_{1u}	
cis-$Cr(CO)_2[CH_2(PPh_2)_2]_2$ [11]	1839 sst (A_1)	1781 sst (B_2)
cis-$Cr(CO)_2[C_2H_4(PPh_2)_2]_2$ [11]	1846 sst (A_1)	1784 sst (B_2)
trans-$Cr(CO)_2[C_2H_4(PPh_2)_2]_2$ [11]	1781 sst (A_{2u})	
$Cr(CO)_2bipy_2$	1809 sst (A_1)	1722 sst (B_2)
$Cr(CO)_2phen_2$	1810 sst (A_1)	1739 sst (B_2)
$Mo(CO)_2bipy_2$ [7]	1782 sst (A_1)	1710 sst (B_2)
$Mo(CO)_2phen_2$ [7]	1770 sst (A_1)	1738 sst (B_2)
$W(CO)_2bipy_2$ [7]	1769 sst (A_1)	1730 sst (B_2)
$W(CO)_2phen_2$ [7]	1766 sst (A_1)	1736 sst (B_2)
$[Cr(CO)_2(CN)_4]^{4-}$	1738 sst (A_1)	1648 sst (B_2)
$[Mo(CO)_2(CN)_4]^{4-}$	1743 sst (A_1)	1648 sst (B_2)
$[W(CO)_2(CN)_4]^{4-}$	1733 sst (A_1)	1640 sst (B_2)
$C_6H_5COC_6H_5$	1655 sst	

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter.

Nachdem durch die oben beschriebenen Reaktionen Tetracyanodicarbonylmetallate erstmalig zugänglich gemacht werden konnten, erschien es von Interesse, außer den leicht erkennbaren C-O-Valenzschwingungen auch sämtliche C-N-Absorptionen zuzuordnen. Nach der Schwingungsanalyse für die Punktgruppe C_{2v} sollte man zwei symmetrische IR-aktive ν_{CN}-Absorptionen der Rasse A_1 sowie zwei antisymmetrische ν_{CN}-Absorptionen der Rasse $B_1 + B_2$ erwarten. Demnach liegt je ein Paar cis- und trans-ständiger CN-Gruppen vor. Die beiden Species sind besonders leicht zu unterscheiden, wenn man die Valenzkraftkonstanten der C-N-Schwingungen näherungsweise berechnet. Da sich die cis-ständigen CN-Gruppen ein d_π-Metall-Orbital der Symmetrie T_{2g} und die trans-ständigen CN-Moleküle zwei $d\pi$-Metall-Orbitale der gleichen Symmetrie teilen, gilt, wie speziell F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel[58] bei Metallcarbonylderivaten der VI. Nebengruppe gezeigt haben, für die beiden Wechselwirkungskraftkonstanten die Näherung $f^t_{CN} \approx 2\ f^c_{CN}$. Da die gleichzeitige Streckung der CN-Gruppen bei linearer Anordnung durch die π-Elektronenwechselwirkung erschwert wird, sind die Kraftkonstanten der trans-CN^--Paare immer größer als die der cis-ständigen, wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist.

---

58) F.A.Cotton und C.S.Kraihanzel, J.Amer.chem.Soc. 84, 4432 (1962)

Tab. 5. C-N-Absorptionen und Valenzkraftkonstanten der Tetracyano-dicarbonylmetallate $[M(CO)_2(CN)_4]^{4-}$

Verbindung	cis ν_{CN} [cm^{-1}]	trans ν_{CN} [cm^{-1}]	f^c_{CN} [mdyn/Å]	f^t_{CN} [mdyn/Å]	f_{CO} [mdyn/Å]	f_{CN-CN} [mdyn/Å]	f_{CO-CO} [mdyn/Å]
$[Cr(CO)_2(CN)_4]^{4-}$	2076 sch (A_1)	2170 s (A_1)	15,40	16,63	11,57	0,32	0,61
	1991 sst (B_2)	2050 st (B_1)					
$[Mo(CO)_2(CN)_4]^{4-}$	2077 sch (A_1)	2172 m-s(A_1)	15,59	16,73	11,62	0,26	0,66
	2007 sst (B_2)	2064 st (B_1)					
$[W(CO)_2(CN)_4]^{4-}$	2075 sch (A_1)	2170 m (A_1)	15,47	16,85	11,49	0,28	0,64
	1998 sst (B_2)	2069 st (B_1)					

Somit weist die symmetrische A_1-Schwingung der trans-ständigen CN^--Gruppen die höhere Frequenz auf. Außerdem sinkt ihre Intensität durch die gegenseitige Auslöschung der trans-ständigen lokalen Dipole stark ab. Die antisymmetrischen B_1- und B_2-Schwingungen sind im allgemeinen intensitätsstärker und liegen längerwellig[59].

Schließlich ist die Frequenzdifferenz der linear angeordneten CN^--Gruppen größer als die der cis-ständigen. Alle diese Forderungen sind bei den Verbindungen $K_4[M(CO)_2(CN)_4]$ auch tatsächlich erfüllt, so daß die in Tab. 5 getroffenen Zuordnungen als gesichert angesehen werden können.

Im langwelligen IR-Bereich lassen sich lediglich die M-C-O-Deformationsschwingungen der $K_4[M(CO)_2(CN)_4]$-Verbindungen eindeutig zuordnen. Man erhält entsprechend der C_{2v}-Symmetrie drei δ_{M-C-O} der Rassen $A_1+B_1+B_2$, die erwartungsgemäß infolge der π-Elektronenwechselwirkung der M-C-O-Bindung stark nach kurzen Wellen verschoben sind (Tab. 6).

Tab. 6: M-C-O-Deformationsschwingungen der Tetracyano-dicarbonylmetallate $K_4[M(CO)_2(CN)_4]$

Verbindung	δ_{M-C-O} cm^{-1}
$[Cr(CO)_2(CN)_4]^{4-}$	680 s; 660 ss; 630 m
$[Mo(CO)_2(CN)_4]^{4-}$	675 ss; 645 sch; 626 m
$[W(CO)_2(CN)_4]^{4-}$	685 ss; 662 s; 626 m

Über die M-C-Valenz- und M-C-N-Deformationsschwingungen kann man dagegen keine sicheren Angaben machen, da die sehr

59) L.E.Orgel, Inorg. Chem. 1, 25 (1962)

zahlreich auftretenden Absorptionen zum Teil intensitätsschwach und in einem sehr engen Bereich erscheinen.

2) $[M(CO)_2D_2J]J$ bzw. $[M(CO)_2D_2J]J_3$ (M = Mo, W; D = bipy, phen)

In den kationischen Kohlenoxidkomplexen des Molybdäns und Wolframs der allgemeinen Zusammensetzung $[M(CO)_2D_2J]J$ bzw. $[M(CO)_2D_2J]J_3$ sind die C-O-Valenzschwingungen im Vergleich zu den Neutralkomplexen $M(CO)_2D_2$ ganz erheblich nach kurzen Wellen verschoben. Dies weist darauf hin, daß die Metalle in diesen Verbindungen eine höhere Oxydationszahl als 0 einnehmen müssen. Ähnliche Beobachtungen sind bereits früher von anderen Autoren an den analogen Diarsinverbindungen der Zusammensetzung $[M(CO)_2(DA)_2J]J$ (DA = o-Phenylenbis(dimethylarsin)) gemacht worden[33-35]. Nachdem die Oxydationszahl +II in den bipy- bzw. phen-Komplexen durch magnetische Messungen bestätigt wurde, stehen diesen für die Ausbildung von Metall-Kohlenstoff-π-Bindungen nur mehr zwei mit Elektronen ausgefüllte $d\pi$-Orbitale zur Verfügung, was einer gleichzeitigen Verfestigung der C-O-Bindung entspricht. Aus den IR-Spektren läßt sich entnehmen, daß die Lage der C-O-Banden unabhängig von der Art des betreffenden Anions (J^- oder J_3^-) ist. Beim Wolframkomplex $[W(CO)_2phen_2J]J$ sind infolge der größeren Masse des Wolframatoms die C-O-Frequenzen gegenüber den Molybdänverbindungen geringfügig nach langen Wellen verschoben.

Das Auftreten von zwei C-O-Absorptionsbanden bei sämtlichen Verbindungen des Typs $[M(CO)_2D_2J]J$ bzw. $[M(CO)_2D_2J]J_3$

weist auf die cis-Stellung der beiden CO-Gruppen hin, da in trans-Position nur eine Normalschwingung IR-aktiv wäre. Während bei den Molybdän(0)- und Wolfram(0)-Komplexen die längerwellige Bande gleichzeitig die intensitätsstärkste ist, liegen die Verhältnisse bei den Jodverbindungen $[M(CO)_2D_2J]J$ genau umgekehrt.

In der folgenden Tab. 7 sind die C-O-Absorptionen der Dicarbonylverbindungen $M(CO)_2D_2$ und $[M(CO)_2D_2J]J$ bzw. $[M(CO)_2D_2J]J_3$ zusammengestellt, wobei aus Vergleichsgründen die analogen Diarsinverbindungen mit aufgenommen sind.

Tab. 7. Vergleichende Übersicht der C-O-Absorptionen von Dicarbonylverbindungen des Molybdäns und Wolframs mit den formalen Oxydationszahlen 0 und +II.

Verbindung	ν_{CO} fest/KBr	
$Mo(CO)_2(bipy)_2$ [7]	1782 sst 1710 sst	
$Mo(CO)_2(phen)_2$ [7]	1770 sst 1738 sst	
$W(CO)_2(phen)_2$ [7]	1766 sst 1736 sst	
$Mo(CO)_2(DA)_2$ [15]		1859 sst 1786 sst [x]
$W(CO)_2(DA)_2$ [15]		1850 sst 1774 sst [x]
$[Mo(CO)_2(bipy)_2J]J$	1962 sst 1885 st	
$[Mo(CO)_2(bipy)_2J]J_3$	1962 sst 1886 st	
$[Mo(CO)_2(phen)_2J]J$	1962 sst 1885 st	
$[Mo(CO)_2(phen)_2J]J_3$	1962 sst 1885 st	1974 sst 1905 st[xx]
$[W(CO)_2(phen)_2J]J$	1945 sst 1864 st	
$[Mo(CO)_2(DA)_2J]J$ [33]		1960 sst 1888 st[xxx]
$[W(CO)_2(DA)_2J]J$ [34]		1925 sst 1852 st

[x] Lösung $CHCl_3$

[xx] Lösung CH_2Cl_2

[xxx] Nujol

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

A) Arbeitsmethodik und Darstellung der Ausgangsverbindungen

I) Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche werden unter Ausschluß von Luftsauerstoff bzw. Feuchtigkeit in gereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die angewandten Lösungsmittel müssen sorgfältig getrocknet und mit N_2 gesättigt werden. Die Umsetzungen in flüss. NH_3 erfolgen in starkwandigen Einschlußrohren von ca. 40 cm^3 Rauminhalt. Die Füllung der Einschlußrohre nimmt man zweckmäßig mit Hilfe nachstehend skizzierter Apparatur vor.

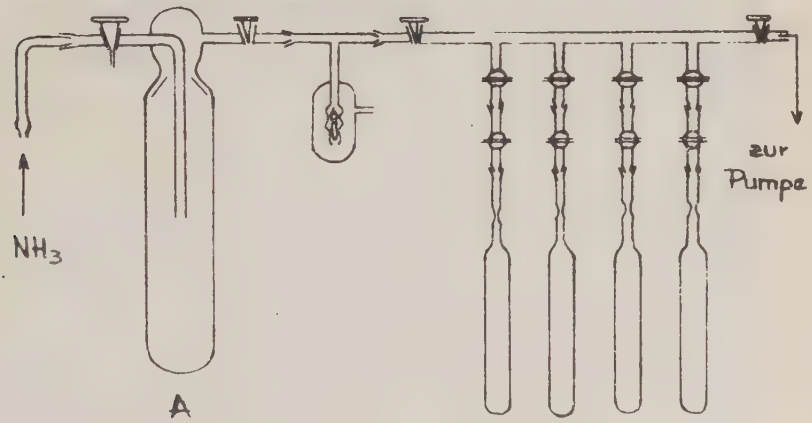


Abb. 7

Das einer Stahlflasche entnommene NH_3 wird zunächst in einer Falle über Natrium getrocknet und anschließend durch

Kühlung mit Äthanol-Trockeneis in die Einschlußrohre einkondensiert, in denen sich die Ausgangsverbindungen bereits befinden. Dann wird das Reaktionsrohr unter Kühlung mit flüss. Luft evakuiert, an der vorgesehenen Verengung abgeschmolzen und auf die betreffende Versuchstemperatur erwärmt. Bis 60° werden die Reaktionsrohre in stählernen Schutzhüllen in einem Trockenschrank, oberhalb 60° in verschlossenen Handautoklaven, mit flüss. NH_3 als Gegendruck, erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Einschlußrohr auf -196° abgekühlt, evtl. freigesetzte Gase werden durch Abbrechen der Glasspitze in eine Geißlerpumpe nach Toepler überführt und gasanalytisch untersucht. Anschließend wird erwärmt und das flüss. NH_3 über ein Rückschlagventil abgedampft. Der Rückstand wird bei den Umsetzungen mit KCN auf eine Ammoniakfritte gebracht. Durch erneutes Aufkondensieren werden die im Ammonosystem sehr leicht löslichen Alkalicyanide von den schwerlöslichen Verbindungen getrennt.

Bemerkungen zu den Analysen: Die Verbindungen werden mit conc. H_2SO_4 bzw. in der Parr-Bombe aufgeschlossen. Molybdän wird als MoS_3 gefällt und als MoO_3 zur Wägung gebracht. Wolfram wird in WO_3 mittels HNO_3 übergeführt. Chrom wird zu CrO_4^{2-} oxydiert und jodometrisch bestimmt, bei K-freien Verbindungen erfolgt direktes Verglühen zu Cr_2O_3. Kalium wird teils als K_2SO_4, teils als $KB(C_6H_5)_4$ zur Wägung gebracht. Die Jodanalysen erfolgen nach Aufschluß in der Parr-Bombe (es bildet sich JO_3^-) durch Zugabe von Jodid im sauren Medium und anschließende Titration des freigesetzten Jods mittels n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung. C, H und N werden durch Mikroelementaranalyse bestimmt.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgen in einem graduierten Gefäß mit Pt-Elektroden, das die Einführung der Substanz unter N_2-Atmosphäre gestattet, und das mit einem Konduktoskop (Lyotest) verbunden ist. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels liegt meist außerhalb des Meßbereichs und braucht daher nicht berücksichtigt werden.
IR-Spektren: Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgt mit einem Beckman-Spektralphotometer, Modell IR 7; für den langwelligen Bereich wird eine CsJ-Austauschoptik verwendet. Nachdem die Tetracyano-dicarbonylmetallat-Komplexe in organischen Solventien unlöslich sind, müssen sämtliche Verbindungen aus Vergleichsgründen in fest/KBr aufgenommen werden. Die Berechnung der Kraftkonstanten erfolgt nach dem früher[60] beschriebenen Prinzip.

---

60) H.Behrens, E.Lindner und H.Schindler, Chem.Ber. 99, 2399 (1966)

II) Darstellung der Ausgangsverbindungen:

1) $Cr(CO)_5PPh_3$ und $Mo(CO)_5PPh_3$

Die Darstellung erfolgt nach einer Vorschrift von W. Hieber und J. Peterhans[10] durch direkte Umsetzung von $Cr(CO)_6$ bzw. $Mo(CO)_6$ mit PPh_3 in der Schmelze.

$Cr(CO)_5PPh_3$ (454,24)
Ber.: Cr 11,45; C 60,81; H 3,30;
Gef.: Cr 11,20; C 60,51; H 3,57;

$Mo(CO)_5PPh_3$ (498,18)
Ber.: Mo 19,26; C 55,45; H 3,02;
Gef.: Mo 19,97; C 55,11; H 3,28.

2) $Cr(CO)_2(Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)_2$ und $Cr(CO)_2(Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)_2$

Beide Verbindungen werden durch Zusammenschmelzen von $MesCr(CO)_3$ mit dem betreffenden Liganden gewonnen[11].

trans-$Cr(CO)_2(Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)$ (890,85)
Ber.: Cr 5,84; C 72,81; H 5,43;
Gef.: Cr 5,76; C 72,22; H 5,70;

cis-$Cr(CO)_2(Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)_2$ (876,82)
Ber.: Cr 5,93; C 71,23; H 5,06;
Gef.: Cr 6,02; C 70,75; H 5,17.

3) $Mo(CO)_2bipy_2$, $Mo(CO)_2phen_2$, $W(CO)_2phen$ und $Cr(bipy_3$

Die Dicarbonylverbindungen werden nach H. Behrens und N. Harder[7] durch Umsetzung von $M(CO)_6$ (M = Mo, W) mit bipy und phen in hochsiedenden Lösungsmitteln dargestellt.

$Cr(bipy)_3$ wird nach Herzog und Mitarbeiter durch Disproportionierung von $[Cr(bipy)_3]^{2+}$ im wässrigen Medium dargestellt[30,31].

$Mo(CO)_2bipy_2$ (464,35)

Ber.: C 56,91; H 3,47; N 12,07;

Gef.: C 57,48; H 3,45; N 12,63;

$Mo(CO)_2phen_2$ (512,38)

Ber.: C 60,94; H 3,15; N 10,93;

Gef.: C 60,68; H 3,17; N 10,49;

$W(CO)_2phen_2$ (600,77)

Ber.: C 51,02; H 2,85; N 9,33;

Gef.: C 51,42; H 2,69; N 8,87;

$Cr(bipy)_3$ (520,32)

Ber.: Cr 9,99; C 69,22; H 4,65; N 16,14;

Gef.: Cr 9,76; C 68,90; H 4,77; N 16,02.

4) $Cr(CO)_4DP$ und $Mo(CO)_4DP$ (DP = $Ph_2P-(CH_2)_2-PPh_2$)

Die Tetracarbonyl-Diphosphinverbindungen werden nach J. Chatt und H. R. Watson[11] durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen der entsprechenden Carbonyle mit dem Liganden erhalten.

$Cr(CO)_4DP$ (562,47)

Ber.: Cr 9,24; C 64,06; H 4,30;

Gef.: Cr 8,99; C 63,76; H 4,57;

$Mo(CO)_4DP$ (607,41)

Ber.: Mo 15,80; C 59,32; H 3,98;

Gef.: Mo 15,61; C 59,01; H 4,07.

5) $MesCr(CO)_3$

Die Darstellung erfolgt in einer von W. Strohmeier[61] beschriebenen Apparatur, in der durch Dampfumkehr das im offenen System aus der Reaktionslösung heraussublimierende $Cr(CO)_6$ automatisch und kontinuierlich in das System zurückgeführt wird. Hierin werden $Cr(CO)_6$ und reines Mesitylen mehrere Tage bei etwa 210° zur Reaktion gebracht, wobei die Kühlertemperaturen auf 78° und 60° gehalten werden.

$MesCr(CO)_3$ (256,22)
Ber.: Cr 20,29; C 56,25; H 4,72;
Gef.: Cr 20,00; C 56,49; H 4,98.

B) Umsetzung der substituierten Hexacarbonyle des Chroms und Molybdäns mit verschiedenen N-Liganden

I) Umsetzung von $M(CO)_5PPh_3$ mit flüssigem NH_3

1) $Cr(CO)_5PPh_3$:

In einem Einschlußrohr werden 680 mg (1,5 mMol) $Cr(CO)_5PPh_3$ bei 120° 3 Tage mit flüss. NH_3 zur Reaktion gebracht. Nach dem Öffnen des Rohres lassen sich 11 ml CO (0,33 Mol/Mol $Cr(CO)_5PPh_3$) abpumpen. Anschließend wird das Reaktionsprodukt auf einer G_3-Fritte mit wenig Aceton aufgenommen, wobei die Hauptmenge in Lösung geht, aus der mit N_2-gesättigtem H_2O analysenreines $Cr(CO)_5NH_3$ ausgefällt werden kann.

---

61) W.Strohmeier, Chem.Ber. 94, 2490 (1961)

$Cr(CO)_5NH_3$ (209,08)

Ber.: Cr 24,82; C 28,69; H 1,45; N 6,70;

Gef.: Cr 24,70; C 27,86; H 2,10; N 6,99.

Auf der Fritte bleiben geringe Mengen einer gelben Verbindung zurück, die sich IR-spektroskopisch als $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ erweist.

$Cr(CO)_3(NH_3)_3$ (187,13)

Ber.: C 19,25; N 22,46;

Gef.: C 18,77; N 21,59.

2) $Mo(CO)_5PPh_3$:

In analoger Weise werden 750 mg (1,5 mMol) $Mo(CO)_5PPh_3$ mit flüss. NH_3 zur Reaktion gebracht. Gasanalyse: 42 ml CO; (1,25 Mol/Mol $Mo(CO)_5PPh_3$). Die Trennung der beiden Reaktionsprodukte, $Mo(CO)_5NH_3$ und $Mo(CO)_3(NH)_3$, erfolgt wie oben beschrieben.

$Mo(CO)_5NH_3$ (253,02)

Ber.: Mo 37,92; C 23,72; H 1,20; N 5,54;

Gef.: Mo 37,62; C 23,36; H -; N 5,17;

$Mo(CO)_3(NH_3)_3$ (231,08)

Ber.: Mo 41,52; C 15,59; H 3,93; N 18,17;

Gef.: Mo 41,14; C 16,07; H 3,76; N 18,05.

II) Umsetzung von $Cr(CO)_2(DP)_2$ mit bipy und phen

Da sich trans-$Cr(CO)_2(Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)_2$ bei 60° in flüss. NH_3 zum cis-Isomeren umlagert, wird in den nun folgenden Reaktionen nur cis-$Cr(CO)_2(DP)_2$ eingesetzt.

1) Darstellung von $Cr(CO)_2bipy_2$.

Einwaage: 2,850 g (3,25 mMol) $Cr(CO)_2(Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)_2$
und 5,5 g (35 mMol) bipy (Molverh. 1 : 10,7)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 5 Tage

Gasanalyse: kein CO

Überschüssiges bipy, das freigesetzte DP und nebenbei entstandenes $Cr(CO)_2$DPbipy, das sich mit tiefgrüner Farbe löst, werden so lange mit viel Benzol herausgelöst, bis die Lösung nach rot umschlägt (Lösungsfarbe von $Cr(CO)_2bipy_2$). $Cr(CO)_2bipy_2$ bleibt in Form schwarzer Kristalle zurück, die in sämtlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Ausbeute: 126 mg (10 % d. Theorie)

$Cr(CO)_2(C_{10}H_8N_2)_2$ (420,38)
Ber.: Cr 12,37; C 62,86; H 3,84; N 13,33;
Gef.: Cr 12,59; C 63,10; H 4,05; N 13,02.

Führt man die Umsetzung bei 120° durch, so erfolgt nicht nur Substitution des Diphosphins, sondern auch der beiden CO-Gruppen unter Bildung von $Cr(bipy)_3$.

$Cr(C_{10}H_8N_2)_3$ (520,56)
Ber.: Cr 9,99; C 69,22; H 4,65; N 16,14;
Gef.: Cr 10,31; C 69,52; H 4,58; N 16,27.

2) Darstellung von $Cr(CO)_2phen_2$

Einwaage: 1,560 g (1,8 mMol) $Cr(CO)_2(Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)_2$ und 3,1 g (17 mMol) wasserfreies phen (Molverh. 1 : 9,5)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 5 Tage

Gasanalyse: kein CO

Überschüssiges phen, das freigesetzte DP und die Nebenprodukte ($Cr(CO)_2$DPphen), die sich teils mit blauer Farbe lösen, werden mit 300 - 400 ml warmem Benzol gewaschen. $Cr(CO)_2phen_2$ bleibt in Form dunkelgrünblauer Kristalle zurück, die in organischen Lösungsmitteln schwerlöslich sind.

Ausbeute: 67 mg (8 % d. Theorie)

$Cr(CO)_2(C_{12}H_8N_2)_2$ (468,44)

Ber.: Cr 11,10; C 66,66; H 3,44; N 11,96;

Gef.: Cr 11,40; C 66,47; H 3,69; N 11,98.

Eine Temperaturerhöhung auf 120° setzt auch die beiden CO-Molekeln unter Bildung von $Cr(phen)_3$ in Freiheit.

$Cr(C_{12}H_8N_2)_3$ (592,63)

Ber.: Cr 8,78; C 72,96; H 4,08; N 14,18;

Gef.: Cr 8,98; C 73,49; H 4,22; N 14,00.

III. Umsetzung von $Mo(CO)_2bipy_2$ und $Cr(bipy)_3$ mit phen und tripy

1) Umsetzung von $Mo(CO)_2bipy_2$ mit phen

Einwaage: 339 mg (0,73 mMol) $Mo(CO)_2bipy_2$ mit 600 mg (3,3 mMol) phen (Molverh. 1 : 4,5)

Lösungsmittel: Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 150°

Reaktionszeit: 3 Tage

Gasanalyse: kein CO

Überschüssiges phen und freigesetztes bipy werden mit Benzol herausgelöst, wobei $Mo(CO)_2phen_2$ zurückbleibt.

$Mo(CO)_2(C_{12}H_8N_2)_2$ (512,38)

Ber.: Mo 18,72; C 60,94; H 3,15; N 10,93;

Gef.: Mo 18,47; C 60,54; H 3,17; N 10,65.

2) Umsetzung von $Mo(CO)_2bipy_2$ mit tripy

Das für diese Umsetzungen benötigte tripy wird nach einer Vorschrift von F. H. Burgstall[62] dargestellt.

Einwaage: 331 mg (0,71 mMol) $Mo(CO)_2bipy_2$ und 607 mg (2,5 mMol) tripy (Molverh. 1 : 3,5)

Lösungsmittel: Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 150°

Reaktionszeit: 3 Tage

Gasanalyse: 30,7 ml CO (1,95 Mol/Mol $Mo(CO)_2bipy_2$; Ber. 2,00)

---

62) F.H.Burgstall, J,chem.Soc. (London) 1958, 1662

Überschüssiges tripy und freigesetztes bipy werden in Benzol gelöst, wobei analysenreines $Mo(tripy)_2$ zurückbleibt.

$Mo(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (562,49)
Ber.: Mo 17,06; C 64,06; H 3,94; N 14,94;
Gef.: Mo 17,21; C 63,75; H 3,87; N 14,45.

In einem zweiten Versuch werden $M(CO)_2bipy_2$ und tripy im genauen Molverhältnis 1 : 1 6 Wochen lang zur Reaktion gebracht.

Einwaage: 301 mg (0,65 mMol) $Mo(CO)_2bipy_2$ und 152 mg (0,65 mMol) tripy (Molverh. 1 : 1)
Lösungsmittel: Cyclohexan
Reaktionstemperatur: 150°
Reaktionszeit: 6 Wochen
Gasanalyse: 5,2 ml CO (0,34 Mol/Mol $Mo(CO)_2bipy_2$)

Nach dem Waschen mit wenig Benzol erkennt man im entstandenen Reaktionsgemisch neben dunkelgrünen Nadeln von $Mo(tripy)_2$ orangerote Blättchen von $Mo(CO)_4bipy$ und unumgesetztes $Mo(CO)_2bipy_2$, die sich wegen zu ähnlichem Löslichkeitsverhalten nur IR-spektroskopisch identifizieren lassen. Nach mehrtägigem Extrahieren mit sied. Benzol bleiben geringe Mengen $Mo(tripy)_2$ auf der Fritte zurück.

$Mo(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (562,49)
Ber.: C 64,06; N 14,94;
Gef.: C 64,22; N 15,11.

3) Umsetzung von $Cr(bipy)_3$ mit phen und tripy

a) mit phen

Einwaage: 378 mg (0,73 mMol) $Cr(bipy)_3$ und 1,5 g (8,3 mMol) phen (Molverh. 1 : 11,3)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 6 Tage

Nach dem Abdampfen des NH_3 können 295 mg bipy absublimiert werden (89 % entspr.: 2,7 Mol/Mol $Cr(bipy)_3$; ber. 3,0). Überschüssiges phen wird mit Benzol herausgewaschen; auf der Fritte bleibt $Cr(phen)_3$ zurück.

Ausbeute: 285 mg (66 % d.Theorie)

$Cr(C_{12}H_8N_2)_3$ (592,63)

Ber.: Cr 8,78; C 72,96; H 4,08; N 14,18;

Gef.: Cr 8,89; C 72,30; H 4,14; N 14,08.

Bei 60° werden in der gleichen Reaktionszeit nur etwa 15 % bipy substituiert.

b) mit tripy

Einwaage: 312 mg (0,60 mMol) $Cr(bipy)_3$ und 466 mg (2,0 mMol) tripy (Molverh.: 1 : 3,3)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 5 Tage

Überschüssiges tripy und freigesetztes bipy werden in Cyclohexan gelöst, wobei $Cr(tripy)_2$ zurückbleibt.

Ausbeute: 200 mg (64 % d.Theorie)

$Cr(C_{15}H_{11}N_2)_2$ (518,59)

Ber.: Cr 10,04; C 69,36; H 4,32; N 16,28;

Gef.: Cr 10,31; C 68,94; H 4,09; N 16,33.

Führt man die Reaktion bei 60° in flüss. NH_3 durch, so werden nur etwa 30 % des bipy substituiert.

C) Umsetzung von $Mo(CO)_2bipy_2$ und $M(CO)_2phen_2$ mit Jod (M = Mo, W).

Die Umsetzungen werden in Schlenkrohren bei Raumtemperatur in N_2-gesättigtem CH_2Cl_2 durchgeführt. Um die Ausgangsverbindungen in Lösung zu bringen, empfiehlt es sich, diese längere Zeit in dem genannten Lösungsmittel mit einem Magnetrührer kräftig zu rühren. Anschließend wird die berechnete Menge Jod als benzolische Lösung (n/10) unter N_2 langsam innerhalb von 1 - 2 Std. zugetropft. Schließlich werden die Reaktionsprodukte abfiltriert und mit N_2-gesättigtem Benzol und wenig CH_2Cl_2 gewaschen, wobei in fast quantitativer Ausbeute die Jodide bzw. Polyjodide zurückbleiben.

I) Darstellung von $[Mo(CO)_2bipy_2J]J$ und $[Mo(CO)_2bipy_2J]J_3$

1) $[Mo(CO)_2bipy_2J]J$

Einwaage: 1,146 g (2,47 mMol) $Mo(CO)_2bipy_2$ und 51,0 ml n/10 J_2-Lösung (5,10 mÄq. J_2)

Lösungsmittel: 50 ml CH_2Cl_2

$Mo(CO)_2(C_{10}H_8N_2)_2J_2$ (718,13)

Ber.: Mo 13,36; C 36,79; H 2,25; N 7,81; J 35,34;

Gef.: Mo 13,00; C 36,50; H 2,28; N 8,01; J 34,90.

Eigenschaften von $[Mo(CO)_2bipy_2J]J$: Hellbraune, mikrokrist. Substanz, schwerlöslich in Benzol, CH_2Cl_2 und Aceton. Wegen der geringen Löslichkeit sind keine Leitfähigkeitsmessungen möglich. Im Festzustand diamagnetisch.

2) $[Mo(CO)_2bipy_2J]J_3$-

Einwaage: 449 mg (0,97 mMol) $Mo(CO)_2bipy_2$ und 39,2 ml n/10 J_2-Lösung (3,92 mÄq. J_2)

Lösungsmittel: 40 ml CH_2Cl_2

$Mo(CO)_2(C_{10}H_8N_2)_2J_4$ (971,93)

Ber.: Mo 9,87; C 27,14; H 1,66; N 5,77; J 52,23;

Gef.: Mo 9,54; C 26,30; 27,90 H 1,70; N 5,90; J 51,90.

Eigenschaften von $[Mo(CO)_2bipy_2J]J_3$: Nach Zugabe von etwa 20 ml Jodlösung fällt zunächst hellbraunes $[Mo(CO)_2bipy_2J]J$ aus, das mit weiterem Jod schließlich in das braunrote Polyjodid übergeht. Die Verbindung, die sich an der Luft dunkel färbt, ist in Benzol schwer, in Aceton, THF und CH_2Cl_2 jedoch leicht löslich. Sie ist im festen Zustand und in Lösung diamagnetisch.

Äquivalenzleitfähigkeit: 10 mg $[Mo(CO)_2bipy_2J]J_3$ in 20 ml Aceton

$$\varkappa_{20^\circ} = 0{,}90 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$$

$$v = 1950\ l \cdot Mol^{-1}$$

$$\mu = 175\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$$

II. Darstellung von $[Mo(CO)_2phenJ]J$ und $[Mo(CO)_2phen_2J]J_3$-

1) $[Mo(CO)_2phen_2J]J$

Einwaage: 234 mg (0,46 mMol) $Mo(CO)_2phen_2$ und 9,60 ml J_2-Lösung (0,96 mÄq. J_2)

Lösungsmittel: 40 ml CH_2Cl_2

$Mo(CO)_2(C_{12}H_8N_2)_2J_2$ (766,18)

Ber.: Mo 12,52; C 40,80; H 2,10; N 7,32; J 33,12;

Gef.: Mo 12,18; C 42,00; H 1,65; N 7,70; J 32,80.
37,70

Eigenschaften von $[Mo(CO)_2phen_2J]J$: Rotbraune Substanz, die sich an der Luft und besonders im Sonnenlicht dunkel färbt. Sie ist in Benzol und THF schwer, in Aceton und CH_2Cl_2 jedoch leicht löslich. Im Festzustand ist sie diamagnetisch.

Äquivalenzleitfähigkeit: 12,0 mg $[Mo(CO)_2phen_2J]J$ in 20 ml Aceton

$$\chi_{20^\circ} = 1{,}21 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$$

$$v = 1270\ l \cdot Mol^{-1}$$

$$\mu = 154\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$$

2) $[Mo(CO)_2phen_2J]J_3$

Einwaage: 183 mg (0,36 mMol) $Mo(CO)_2phen_2$ und 14,4 ml n/10 J_2-Lösung (1,44 mÄq. J_2)

Lösungsmittel: 20 - 30 ml CH_2Cl_2

$Mo(CO)_2(C_{12}H_8N_2)_2J_4$ (1019,98)

Ber.: Mo 9,41; C 30,65; H 1,58; N 5,50; J 49,77;

Gef.: Mo 9,00; C 30,29; H 1,66; N 5,77; J 49,00.

Eigenschaften von $[Mo(CO)_2phen_2J]J_3$: Braunrote, mikrokristalline Substanz, die in Benzol unlöslich, in THF, Aceton und CH_2Cl_2 jedoch leicht löslich ist. Sie ist sowohl in Lösung als auch im Festzustand diamagnetisch.

Äquivalenzleitfähigkeit: 15,3 mg $[Mo(CO)_2phen_2J]J_3$ in 20 ml Aceton

$\chi_{20^\circ} = 1{,}24 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

$v = 1310\ l \cdot Mol^{-1}$

$= 162\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$

Zur potentiometrischen Titration werden 150 mg (0,29 mMol) $Mo(CO)_2phen_2$ in CH_2Cl_2 gelöst und im Verlauf von etwa 2 Std. 4,5 Äquivalente Jod (n/10 benz. Lösung) zugegeben, wobei nach je 0,1 ml die Spannung abgelesen wird. Meßelektrode: Silber; Bezugselektrode: Kalomel.

III. Darstellung von $[W(CO)_2phen_2J]J$

Einwaage: 540 mg (0,90 mMol) $W(CO)_2phen_2$ und 18,1 ml n/10 J_2-Lösung (1,81 mÄq. J_2)

Lösungsmittel: 40 ml CH_2Cl_2

$W(CO)_2(C_{12}H_8N_2)_2J_2$ (854,09)

Ber.: W 21,53; C 36,60; H 1,89; N 6,57; J 29,71;

Gef.: W 22,10; C 36,70; H 1,59; N 6,51; J 28,99.

Eigenschaften von $[W(CO)_2phen_2J]J$: Dunkelbraune, mikrokristalline diamagnetische Substanz, die in Benzol, THF, CH_2Cl_2 und Aceton nur mäßig löslich ist.

Im Gegensatz zum Molybdän läßt sich im Falle des Wolframs die Polyjodidverbindung $[W(CO)_2phen_2J]J_3$ nicht analysenrein darstellen.

D) Darstellung von Cyanocarbonylmetallaten des Chroms, Molybdäns und Wolframs im Ammonosystem.

I) Darstellung von $K_2[Cr(CO)_4(CN)_2]$

1) aus $Cr(CO)_5PPh_3$

Einwaage: 836 mg (1,84 mMol) $Cr(CO)_5PPh_3$ und 1,2 g (18 mMol) KCN (Molverh. 1 : 10)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 4 Tage

Gasanalyse: 40,5 ml CO; (0,98 Mol/Mol $Cr(CO)_3PPh_3$; ber. 1,00)

Beim Waschen mit NH_3 gehen sowohl $K_2[Cr(CO)_4(CN)_2]$ als auch KCN in Lösung. Aus dem Rückstand dieses Filtrates werden die $[Cr(CO)_4(CN)_2]^{2-}$-Anionen nach dem Aufnehmen in wässrigem Äthanol als rostbraunes $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_4(CN)_2]$ gefällt und als solches analytisch und IR-spektroskopisch untersucht.

$[Ni(phen)_3][Cr(CO)_4(CN)_2]$ (815,41)

Ber.: Ni 7,20; Cr 6,38; C 61,87; H 2,99; N 13,74;

Gef.: Ni 7,39; Cr 6,49; C 61,84; H 3,23; N 14,09.

2) aus $Cr(CO)_4DP$

Einwaage: 480 mg (0,84 mMol) $Cr(CO)_4DP$ und 1 g (15 mMol) KCN (Molverh. 1 : 18)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 4 Tage

Gasanalyse: Spuren CO (0,09 Mol/Mol $Cr(CO)_4DP$)

Aufarbeitung: siehe D I, 1).

$[Ni(phen)_3][Cr(CO)_4(CN)_2]$ (815,41)

Ber.: Ni 7,20; Cr 6,38; C 61,87; H 2,97; N 13,74;

Gef.: Ni 7,32; Cr 6,58; C 61,17; H 3,02; N 13,57.

II. Darstellung von $K_3[Cr(CO)_3(CN)_3]$

Einwaage: 420 mg (1,65 mMol) $MesCr(CO)_3$ (Mes = Mesitylen)
und 1 g (15 mMol) KCN (Molverh. 1 : 9)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120^o

Reaktionszeit: 8 Tage

Gasanalyse: kein CO

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird mit flüss. NH_3 von -65^o gewaschen, wobei sowohl das überschüssige KCN als auch der Hauptanteil an $K_3[Cr(CO)_3(CN)_3]$ in Lösung gehen. Auf der Fritte bleiben geringe Mengen des farblosen Kaliumsalzes zurück.

$K_3[Cr(CO)_3(CN)_3]$ (331,39)

Ber.: C 21,69; N 12,65;

Gef.: C 21,91; N 12,93.

Aus dem Rückstand des Filtrates werden im wässrig-äthanolischen Medium die $[Cr(CO)_3(CN)_3]^{3-}$-Anionen als grauviolettes $[Ni(phen)_3]_3[Cr(CO)_3(CN)_3]_2$ gefällt, das gründlich mit Wasser, Alkohol und Aceton gewaschen wird.

$[Ni(phen)_3]_3[Cr(CO)_3(CN)_3]_2$ (2214,20)

Ber.: Ni 7,91; Cr 4,67; C 64,75; H 3,26; N 15,10;

Gef.: Ni 8,30; Cr 4,95; C 65,71; H 3,77; N 15,24.

III. Darstellung von $K_3[Mo(CO)_3(CN)_3]$

1) aus $Mo(CO)_5PPh_3$

Einwaage: 940 mg (1,88 mMol) $Mo(CO)_5PPh_3$ und 780 mg (12 mMol) KCN (Molverh. 1 : 6,4)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 4 Tage

Gasanalyse: 75,1 ml CO (1,78 Mol/Mol $Mo(CO)_5PPh_3$; ber. 2,00)

Überschüssiges KCN wird mit flüss. NH_3, das freigesetzte PPh_3 mit Benzol entfernt.

Ausbeute: 300 mg (44 % d.Theorie)

$K_3[Mo(CO)_3(CN)_3]$ (375,27)

Ber.: K 31,28; Mo 25,58; C 19,20; N 11,20;

Gef.: K 31,56; Mo 25,08; C 19,40; N 10,88.

2) aus $Mo(CO)_4DP$

Einwaage: 1040 mg (1,72 mMol) $Mo(CO)_4DP$ und 1 g (15 mMol) KCN (Molverh. 1 : 8,8)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 3 Tage

Gasanalyse: 29,8 ml CO (0,77 Mol/Mol $Mo(CO)_4DP$; ber. 1,00)

Aufarbeitung: siehe D III, 1).

$K_3[Mo(CO)_3(CN)_3]$ (375,27)

Ber.: K 31,28; Mo 25,58; C 19,20; N 11,20;

Gef.: K 31,70; Mo 25,28; C 19,02; N 10,69
11,70

IV. Darstellung von cis-$K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$

1) aus cis-$Cr(CO)_2(Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)_2$

Einwaage: 243 mg (0,28 mMol) cis-$Cr(CO)_2(DP)_2$ und 1,0 g (15 mMol) KCN (Molverh. 1 : 53)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 5 Tage

Gasanalyse: kein CO

Zur Reindarstellung des gelbgrünen $K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ wird das Rohprodukt zunächst mit etwa 100 ml flüss. NH_3 bei -65° gewaschen. Anschließend wird mit Benzol extrahiert, wobei 206 mg $Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}PPh_2$ (1,94 Mol/Mol $Cr(CO)_2(DP)_2$; ber. 2,00) in Lösung gehen.

Ausbeute: 42 mg (40 % d.Theorie)

$K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ (368,50)

Ber.: K 42,44; Cr 14,11; C 19,56; N 15,20;

Gef.: K 42,88; Cr 14,39; C 19,32; N 15,43.

2) aus trans-$Cr(CO)_2(Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}PPh_2)_2$

Einwaage: 355 mg (0,40 mMol) trans-$Cr(CO)_2(DP)_2$ und 800 mg (12 mMol) KCN (Molverh. 1 : 30)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 6 Tage

Gasanalyse: kein CO

Aufarbeitung: siehe D IV, 1)

Bemerkenswerterweise entsteht auch bei diesem Versuch die cis-Verbindung.

$K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ (368,50)

Ber.: C 19,56; N 15,20;

Gef.: C 19,72; N 14,94.

3) aus $Cr(CO)_2bipy_2$

Einwaage: 90 mg (0,21 mMol) $Cr(CO)_2bipy_2$ und 400 mg (6,1 mMol) KCN (Molverh. 1 : 28)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 7 Tage

Gasanalyse: kein CO

Aufarbeitung: siehe D IV, 1)

Ausbeute: 30 mg (40 % d.Theorie)

$K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ (368,50)

Ber.: C 19,56; N 15,20;

Gef.: C 19,92; N 14,72.

4) Umsetzung von $K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ mit phen

Einwaage: 136 mg (0,37 mMol) $K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ und 360 mg (2 mMol) phen (Molverh. 1 : 5,4)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 8 Tage

Gasanalyse: 10,1 ml CO (1,2 Mol/Mol $K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$, ber. 2,00).

Freigesetztes KCN wird mit flüss. NH_3, überschüssiges phen mit Benzol entfernt, wobei analysenreines $Cr(phen)_3$ zurückbleibt.

$Cr(C_{12}H_8N_3)_3$ (592,63)
Ber.: Cr 8,78; C 72,96; H 4,08; N 14,18;
Gef.: Cr 8,91; C 73,52; H 4,35; N 13,99.

Die analogen Reaktionen des $K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ mit bipy und tripy ergeben nur 5%ige Ausbeute an $Cr(bipy)_3$ und $Cr(tripy)_2$, die nur IR-spektroskopisch identifiziert werden können.

V) Darstellung von $K_4[Mo(CO)_2(CN)_4]$

1) aus $Mo(CO)_2bipy_2$

Einwaage: 487 mg (1,05 mMol) $Mo(CO)_2bipy_2$ und 1,8 g (27 mMol) KCN (Molverh. 1 : 26)
Lösungsmittel: flüss. NH_3
Reaktionstemperatur: 120°
Reaktionszeit: 8 Tage
Gasanalyse: kein CO

Überschüssiges KCN wird mit flüss. NH_3, das freigesetzte bipy mit Benzol extrahiert, wobei hellgrünes $K_4[Mo(CO)_2(CN)_4]$ zurückbleibt.
Ausbeute: 260 mg (60 % d.Theorie)

$K_4[Mo(CO)_2(CN)_4]$ (412,44)
Ber.: K 37,92; Mo 23,27; C 17,47; N 13,58;
Gef.: K 38,10; Mo 22,98; C 17,10; N 13,27.

Zur Bestimmung der freigesetzten bipy-Menge werden in einem weiteren Versuch 441 mg (0,95 mMol) $Mo(CO)_2bipy_2$, wie oben beschrieben, mit KCN umgesetzt. Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 wird der gesamte Inhalt des Einschlußrohres in eine Sublimationsbirne überführt und das freigesetzte bipy bei 60° in Vakuum sublimiert.

Gef.: 265 mg bipy; entspr. 1,72 Mol/Mol $Mo(CO)_2bipy_2$ (ber. 2,00).

2) aus $Mo(CO)_2phen_2$

Einwaage: 232 mg (0,45 mMol) $Mo(CO)_2phen_2$ und 1 g (15 mMol) KCN (Molverh. 1 : 33)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 8 Tage

Gasanalyse: kein CO

Überschüssiges KCN wird mit flüss. NH_3 herausgewaschen. Aus dem zurückbleibenden Rückstand, bestehend aus unumgesetzten $Mo(CO)_2phen_2$ und $K_4[Mo(CO)_2(CN)_4]$ wird ersteres durch mehrtägige Extraktion mit sied. Benzol entfernt.

Ausbeute: 27 mg (15 % d.Theorie)

$K_4[Mo(CO)_2(CN)_4]$ (412,44)

Ber.: C 17,47; N 13,58;

Gef.: C 17,10; N 13,20.

VI. Darstellung von $K_4[W(CO)_2(CN)_4]$

1) aus $W(CO)_2bipy_2$

Einwaage: 289 mg (0,52 mMol) $W(CO)_2bipy_2$ und 1,4 g (21 mMol) KCN (Molverh. 1 : 40)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 8 Tage

Gasanalyse: kein CO

Aufarbeitung: siehe D V, 1)

Ausbeute: 156 mg (60 % d.Theorie) hellgrünes $K_4[W(CO)_2(CN)_4]$

$K_4[W(CO)_2(CN)_4]$ (500,35)

Ber.: K 31,26; W 36,74; C 14,40; N 11,20;

Gef.: K 31,66; W 36,30; C 14,29; N 10,71
11,90

2) aus $W(CO)_2phen_2$

Einwaage: 1,4 g (2,3 mMol) $W(CO)_2phen_2$ und 2 g (30 mMol) KCN (Molverh. 1 : 13)

Lösungsmittel: flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 8 Tage

Gasanalyse: kein CO

Nach der Entfernung des überschüssigen KCN mit flüss. NH_3 wird das gebildete hellgraue $K_4[W(CO)_2(CN)_4]$ in Wasser gelöst und dadurch von nicht umgesetztem $W(CO)_2phen_2$ abgetrennt. Aus der wäßrigen Lösung wird sofort anschließend die reine Verbindung mit Aceton ausgefällt.

Ausbeute: 170 mg (15 % d.Theorie)

$K_4[W(CO)_2(CN)_4]$ (500,35)

Ber.: K 31,26; W 36,74; C 14,40; N 11,20;

Gef.: K 31,40; W 36,19; C 14,04; N 11,47.

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der Arbeit werden phosphinsubstituierte Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns mit verschiedenen N-Liganden umgesetzt. Während die Reaktionen der Pentacarbonylverbindungen $M(CO)_5PPh_3$ (M = Cr, Mo; PPh_3 = $P(C_6H_5)_3$) mit flüssigem NH_3 bei 120° zu $M(CO)_5NH_3$ und $M(CO)_3(NH_3)_3$ führen, entstehen bei den Umsetzungen von $Cr(CO)_2(DP)_2$ (DP = $Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}PPh_2$) mit Bipyridyl(2,2') (bipy) und 1,10-phenanthrolin (phen) bei 60° in flüssigem NH_3 gemäß:

$$Cr(CO)_2(DP)_2 + 2\ bipy \longrightarrow Cr(CO)_2bipy_2 + 2\ DP,$$

desgl. mit phen

die beiden noch unbekannten Dicarbonylverbindungen $Cr(CO)_2bipy_2$ und $Cr(CO)_2phen_2$, die im Gegensatz zu den entsprechenden Molybdän- und Wolframverbindungen, vom Hexacarbonyl ausgehend, nicht zugänglich sind.

Bei der Oxydation der Dicarbonylverbindungen $Mo(CO)_2bipy_2$ und $M(CO)_2phen$ (M = Mo, W) mit Jod erhält man gemäß:

$$M(CO)_2D_2 + J_2 \longrightarrow [M(CO)_2D_2J]J \quad (M = Mo,W;\ D=bipy,phen)$$
$$M(CO)_2D_2 + 2\ J_2 \longrightarrow [M(CO)_2D_2J]J_3$$

die neuen salzartigen Dicarbonylmolybdän(+II)- bzw. -wolfram(+II)-verbindungen $[Mo(CO)_2bipy_2J]J$, $[M(CO)_2phen_2J]J$ und $[W(CO)_2phenJ]J$ bzw. deren Polyhalogenide, in denen Molybdän und Wolfram die sonst bei diesen Metallen ungewöhnliche Koordinationszahl 7 aufweisen.

Der zweite Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit der Darstellung bereits bekannter und neuer Cyanocarbonylmetallate des Chroms, Molybdäns und Wolframs. Während bisher nur Cyanocarbonylmetallate mit ein, zwei bzw. drei Cyanogruppen bekannt waren, ist es durch Umsetzung von $M(CO)_2bipy_2$ (M = Cr, Mo, W) mit Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 bei 120° gelungen, auch die cis-Tetracyano-dicarbonylmetallate dieser Metalle zu isolieren:

$$M(CO)_2bipy_2 + 4\ KCN \longrightarrow K_4[M(CO)_2(CN)_4] + 2\ bipy \quad (M = Cr, Mo, W)$$

$K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]$ erhält man in besseren Ausbeuten auch aus $Cr(CO)_2(DP)_2$ mit KCN unter gleichen Reaktionsbedingungen.

Damit sind alle Cyanocarbonylmetallate des Chroms, Molybdäns und Wolframs der allgemeinen Zusammensetzung $K_n[M(CO)_{6-n}(CN)_n]$ mit Ausnahme der Pentacyano-monocarbonylverbindungen $K_5[M(CO)(CN)_5]$ bekannt.

Die Strukturen der neu dargestellten Dicarbonylverbindungen werden an Hand ihrer IR-Spektren ausführlich diskutiert.

Lebenslauf

Josef Rosenfelder,
geboren am 1. Januar 1938 in Nürnberg
als Sohn des Kaufmanns Albert Rosenfelder
und seiner Ehefrau Christine, geb. Maier.
Seit dem 7. August 1964 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1945 - 1949 Volksschule in Nürnberg
1949 - 1958 Oberrealschule an der Löbleinstraße
in Nürnberg, Reifezeugnis dieser Schule
vom 17. Juli 1958.

Seit dem Wintersemester 1958/59 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 4. Juli 1961
Diplomchemiker-Hauptexamen am 3. Juli 1964
Diplomarbeit vom Mai 1963 - Juli 1964:
"Beiträge zur Chemie der Metall(0)-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs."

Vom 19. Juli 1963 bis 31. Juni 1965 wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. Juli 1965 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

BAMBERGER FOTODRUCK - Rudolf Rodenbusch